

DAS WACHSTUM VON SILBER AUF (100)- MOLYBDÄNOBERFLÄCHEN.

**Untersuchungen zur Keimbildungstheorie mittels
Beugung langsamer Elektronen und Auger-Elektronen
Spektroskopie.**

D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

der

Abteilung für Physik

und Astronomie

an der Ruhr-Universität Bochum

von

Klaus Hartig

aus

Berlin

Bochum 1976



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546603_0020

DAS WACHSTUM VON SILBER AUF (100)- MOLYBDÄNOBERFLÄCHEN.

**Untersuchungen zur Keimbildungstheorie mittels
Beugung langsamer Elektronen und Auger-Elektronen
Spektroskopie.**

D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

der
Abteilung für Physik
und Astronomie
an der Ruhr-Universität Bochum

von

Klaus Hartig
aus
Berlin

Bochum 1976



Dissertation eingereicht am : 21. April 1976
Tag der mündlichen Prüfung : 2. Juni 1976
Referent : Prof. Dr. R. Niedermayer
Korreferent : Prof. Dr. M. Rosenberg

Inhaltsverzeichnis

Seite

1. Einleitung	1
2. Einführung	7
2.1 Elementarprozesse an der Oberfläche	7
2.1.1 Das Substrat	7
2.1.2 Akkomodation	8
2.1.3 Diffusion und Desorption	8
2.2 Zusammenwirken der Elementarprozesse beim Wachstum	10
2.2.1 Die Grundgleichungen	11
2.2.2 Transportprozesse, Einfangs- und Zer- fallsraten der Keime	13
2.2.2.1 Die Diffusionsgleichung	14
2.2.2.2 Die Randzonenkonzentration δ_i	17
2.2.2.3 Die Lösung der Diffusionsgleichung	18
2.2.2.4 Der Gültigkeitsbereich der statistischen Näherung	20
2.2.2.5 Die Einfangraten der Keime	20
2.2.2.6 Näherungen ohne Berücksichtigung des Zerfalls der Keime	22
2.2.2.7 Wachstum ohne Keimbildung	23
2.3 Grenzflächenenergien und Wachstums- kriterien	25
2.4 Experimente	27
2.4.1 Wachstum aus dem Dampfstrahl ohne Diffusion	27
2.4.2 Diffusionsbestimmtes Wachstum	30
2.4.2.1 Experimente zum Formkriterium	30
2.4.2.2 Experimente zum Pseudomorphiekriterium	33
2.4.2.3 Experimente zur Keimbildungstheorie	34
2.4.3 Keimbildung an Störstellen mit erhöhter Adsorptionsenergie	38

3. Experimentelle Voraussetzungen für Keimbildungs-	39
experimente	
3.1 Geometrische Abweichungen von der	
idealen Einkristalloberfläche	40
3.2 Chemische Abweichungen von der idealen	
Einkristalloberfläche	40
4. Meßmethoden und experimentelle Einzelheiten im	
Versuchsaufbau	41
4.1 Das Vakuumsystem	42
4.2 Erzeugung und Kontrolle des	
Ag-Atomstrahles	44
4.2.1 Die Schwingquarzwaage	45
4.2.2 Die Knudsenzelle	47
4.3 Halterung des Molybdän-Kristalles	48
4.4 Beugung niederenergetischer Elektronen	
zur Untersuchung von Strukturen der	
Oberfläche (LEED)	50
4.4.1 Beugungstheorie	53
4.4.1.1 Der Gitterfaktor	56
4.4.1.2 Zwei Beugungssysteme:	
Orientierung und Randwinkel von Facetten	
auf der Oberfläche	58
4.4.1.3 Der Strukturfaktor	59
4.4.1.3.1 Modellrechnungen	60
4.4.1.3.2 Mittelungsmethoden	62
4.4.1.3.3 Unterscheidungsmöglichkeiten ver-	
schiedener Oberflächen	64
4.4.2 Apparatives zu LEED	66
4.5 Auger Elektronen Spektroskopie (AES)	
zur Oberflächenanalyse	67
4.5.1 Die Konstruktion des Apparates	67
4.6 Die Präparation der Mo(100)-Oberfläche	70
4.6.1 Reinigungsverfahren und ihre Kontrolle	
durch AES	71
4.6.2 Schwefel	72
4.6.3 Kohlenstoff, Kohlenmonoxid	73

4.6.4	Säuberung des Kristalles von Kohlenstoff	74
4.6.5	Säuberung des Kristalles von adsorbiertem CO	74
4.6.6	Der Einfluß des Elektronenstrahles auf die CO Adsorption	75
5.	Durchführung der Experimente	77
5.1	Allgemeines	77
5.2	Ablauf eines Experimentes	78
6.	Auswertung der Messungen, experimentelle Ergebnisse	78
6.1	Vorbemerkungen zur Auger-Elektronen-Spektroskopie	78
6.2	Ergebnisse zum Wachstum von Ag auf Mo-(100) im Schichtdickenbereich unterhalb einer Monoschicht	79
6.3	Wachstum von Ag auf Mo-(100) im Schichtdickenbereich oberhalb von einer Monoschicht	81
6.3.1	LEED-Untersuchungen zum Wachstum des Silbers in Inselnform	82
6.3.2	Auswertung der LEED-Intensitäten im Falle der Inselbildung	84
6.3.3	Berechnungen der AE-Intensitäten	85
7.	Diskussion der Ergebnisse	90
7.1	Wachstum der ersten Monoschicht Ag auf einer Mo-(100) Einkristallfläche	90
7.2	Wachstum des Silbers auf der von einer Monoschicht Ag bedeckten Mo-(100)-Kristallfläche	92
7.2.1	Das Formkriterium nach Niedermayer	95
7.2.2	Das Pseudomorphiekriterium nach Niedermayer und Mlynczak	95

7.2.3	Das Kriterium für direktes Wachstum aus der Dampfphase	96
8.	Zusammenfassung	98
Literatur		

1. Einleitung

Das Wachstum dünner Schichten ist ein häufig studiertes Phänomen. Eine 1975 von E. Grünbaum (1) veröffentlichte Aufstellung aller behandelten Wachstumssysteme auf Einkristallobereflächen enthält etwa 3000 Arbeiten, in denen zumindest die Struktur der gewachsenen Schichten untersucht wird.

Diese Einleitung soll zeigen, unbeschadet einer Vertiefung in der folgenden Einführung, daß dieser Zahl nicht nur eine weitere Untersuchung an einem neuen System hinzugefügt wurde, sondern, daß auf dem Gebiet der Keimbildungstheorie - deren Verständnis eine wesentliche Grundlage für andere Forschungsgebiete im Bereich dünner Schichten darstellt - durch die Untersuchung des Systems Silber auf einer Molybdän (100)-Oberfläche Erkenntnisse überprüft werden können, die bisher aus Mangel an experimentellen Methoden nicht erfasst werden konnten.

Die hohe Zahl der Arbeiten, die sich noch 1956 auf etwa 150 epitaktische Systeme beschränkte (Pashley (2)), ist möglich geworden durch den seither erfolgten Fortschritt in der UHV-Technologie, neu entwickelten Meßmethoden und einem steigendem Interesse insbesondere der Elektronikindustrie an epitaktischen Schichten, was sich unter anderem in der Zahl der Untersuchungen an Halbleiteroberflächen ausdrückt.

Daneben erstreckt sich ein weiterer Großteil des Interesses auf die technologische Verwendbarkeit der Schichten in der übrigen Industrie oder dem Einsatz von Schichten bei der Untersuchung von physikalischen oder physiko-chemischen Eigenschaften sowie Wechselwirkungen der Schichten mit Teilchenströmen unterschiedlichster Art.

Für die meisten Anwendungen stellen die durch den Wachstumsprozess erzeugten Eigenschaften:

Struktur und Morphologie

wesentliche Parameter der Schichten dar, die kontrolliert werden sollten, um Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten.

Nicht zuletzt stellt das Wachstum einer dünnen Schicht einen gut steuerbaren Spezialfall allgemeiner Wachstumsvorgänge dar, an dem diese theoretisch studiert werden können. Auch besonders unter diesem letzten Aspekt sind daher die Bemühungen zu sehen, Methoden zu entwickeln, diese Eigenschaften einerseits zu messen und andererseits Wachstumstheorien zu entwickeln, die den dynamischen Prozess der Schichtbildung auf die Wachstumsparameter: Unterlagentemperatur, Materialfluss und die physikalisch - chemischen Eigenschaften der beteiligten Atome oder Moleküle zurückführen.

Berücksichtigt man die Möglichkeiten verschiedener Kombinationen von Schichtmaterial mit unterschiedlichen Kristalloberflächen, so wird einem die Schwierigkeit des Vorhabens bewußt.

Einen Überblick gewinnt man zunächst durch Anwendung der Morphologiekriterien von Bauer (3) und in erweiterter Form von Niedermayer (4), an Hand derer entschieden werden kann, in welcher der in Abbildung (1) gezeigten Moden eine Schicht wächst.

Diese Kriterien beruhen auf oberflächenenergetischen Überlegungen, wobei die Oberflächenenergien zurückgeführt werden auf:

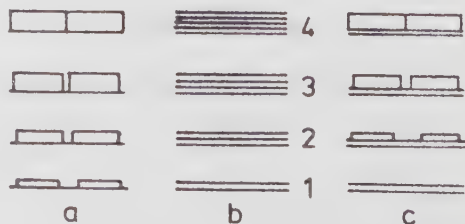
- a) Verdampfungsenergie des Schichtmaterials.
- b) Desorptionsenergie und Diffusionsenergie eines Monomers auf der Oberfläche.

Abb. 1 Moden des Schichtwachstums
Mögliche Wachstumsformen nach:

a Volmer - Weber

b van der Merwe

c Stranski-Krastanov



Diese Desorptionsenergie und die Diffusionsenergie sind zentrale Größen für den Wachstumsvorgang auf der Unterlage. Die Berechnung dieser Größen aus atomaren oder molekularen Eigenschaften setzt eine Kenntnis der Strukturen der entstehenden Komplexe voraus, die im allgemeinen experimentell noch nicht zugänglich sind, und führt entweder über die Aufstellung von Modell-Hamiltonians für die Wechselwirkung zwischen Oberfläche und Ad-Atom (Grimley (5), Schrieffer (6)), oder geht über die Benutzung eines fiktiven Oberflächenmoleküls, das einige Atome des Substrates - losgelöst von diesem - mit dem Ad-Atom bilden, bei voller Berücksichtigung der Wechselwirkung (A.J. Bennett, R.P. Messmer et al. (7), K.H. Johnson (8), Doyen u. Ertl (10) und Herrmann u. Brunn (11,12)). Die in den unterschiedlichen Modellen benutzten Näherungen sind jedoch nicht ausdiskutiert und es liegen nur für vereinzelte Systeme Rechnungen vor, so daß man hier auf experimentelle Bestimmung dieser Parameter angewiesen bleibt.

Da die obengenannten Morphologiekriterien nur auf energetischen Überlegungen beruhen, setzen sie voraus, daß während des Wachstumsvorganges ein Gleichgewichtszustand erreicht wird.

Ob es dazu kommt, und wie sich die Zahlen der aus unterschiedlich vielen Monomeren bestehenden Keime im Laufe des Wachstums verändern, ist eine Aussage der Keimbildungstheorie. Der Gültigkeitsbereich dieser Theorien erstreckt sich im allgemeinen auf die Anfangsphase des Wachstums und endet spätestens dann, wenn Koaleszenz der Keime eintritt.

Nachdem Kern et al. (13) 1971 experimentell eine Wanderung stabiler Keime feststellten, wird eine Änderung der Keimgrößenstatistik durch diese Effekte in den neueren Theorien von Lewis (14), Venables (15) und Niedermayer (16) berücksichtigt.

Entsteht während des Wachstums eine neue geschlossene Oberfläche mit veränderten Bindungsenergien der Schichtatome an diese oder treten in gehäufte Zahl Adsorptionsplätze mit "systemfremden" Adsorptionsenergien auf, so endet der Gültigkeitsbereich der Keimbildungstheorie ebenfalls spätestens dann.

Die Berechnung dieser neu auftretenden Bindungsenergien aus atomaren oder molekularen Eigenschaften stellt nur eine höhere Komplikationsstufe der Rechnungen zur Bestimmung der Adsorptionsenergie an einer Oberfläche dar und ist daher im allgemeinen nicht möglich, so daß man gezwungen ist, in solchen Fällen die Keimbildungstheorien schrittweise mit jeweils neu, empirisch bestimmten Bindungsenergien anzuwenden.

Die Wahl des Experimentes bestimmt im wesentlichen, welche Informationen über die Keimbildung erhalten werden können. Die im Folgenden aufgelisteten Experimentiertechniken haben sich jeweils bei der Klärung von Teilfragen besonders bewährt:

1. DESORPTIONSSPEKTROSKOPIE, MIKROWAAGEN und RADIOMETRIE unter Verwendung von kurzlebigen Isotopen als Schichtmaterial zur Bestimmung der kondensierten Gesamtmasse und der Bindungsenergien.
2. FELDIONENMIKROSKOPIE zur Messung von Beweglichkeiten einzelner Atome oder kleinerer Polymere, der Diffusionsenergien und die Beobachtung der Struktur kleinster Keime auf sehr begrenzten Flächen.
3. Hochauflösende ELEKTRONENMIKROSKOPIE (HREM) zur Bestimmung von Keimzahlen, Keimgrößenverteilungen und der Morphologie des Wachstums.
4. ELEKTRONENBEUGUNG (LEED, RHEED) zur Klärung von Strukturen, Epitaxie, Pseudomorphie und Fragen der Morphologie.
5. AUGER ELEKTRONEN SPEKTROSKOPIE (AES) , RÖNTGENSPEKTROSKOPIE der Fluoreszenzlinien und ELEKTRONENSPEKTROSKOPIE (ESCA) zur chemischen Analyse der Oberfläche.

Die oben erwähnten quantitativen Aussagen der Keimbildungstheorien : Keimzahlen, Keimgrößenverteilungen und als Integrale Größe die Zahl der kondensierten Atome werden am besten mit der unter 3. aufgelisteten HREM gemessen, während die unter 1. u. 2. genannten Methoden hauptsächlich die Parameter liefern können, die in der Keimbildungstheorie verwendet werden.

Die unter Punkt 4 zusammengefassten Beugungsmethoden ermöglichen bisher weniger eine quantitative Prüfung der Theorien, als vielmehr eine qualitative Bestätigung der genannten Gleichgewichtskriterien der Morphologie des Wachstums. Dem geschilderten Vorteil der HREM - Methode - quantitative Ergebnisse zu liefern - steht der Nachteil gegenüber, daß durch präparative Anforderungen eine Beschränkung in der Auswahl der Systeme gegeben ist:

Es ist notwendig, eine dünne, durchstrahlbare Schicht herzustellen, der die gesamte Information eines Experimentes im Elektronenmikroskop entnommen werden kann. Das mag ein Grund dafür sein, daß sich quantitativ auswertbare Experimente bisher auf die folgenden, präparativ einfacheren Systeme beschränken:

1. Edelmetalle auf Alkalihalogeniden.
2. Edelmetalle auf anderen Isolatoren.
3. Homogenes Wachstum von Halbleitern.
4. Homogenes Wachstum von Edलगaskristallen.
5. Metalle auf Aufdampfschichten.

Über Wachstum von Metallschichten auf Metalleinkristallen, welches in einem weiteren Temperaturbereich gut definierte Parameter erwarten läßt, liegen keine quantitativen Vergleiche mit Keimbildungstheorien vor. Wie weiter unten erläutert werden wird, ist ein weiter Temperaturbereich vom theoretischen Standpunkt deshalb besonders interessant, weil dann an einem System an einer definierten Oberfläche die verschiedenen Formen des Wachstums untersucht werden können, also beispielsweise der Übergang vom Wachstum direkt aus der Dampfphase bei tiefen Temperaturen zum diffusionsbestimmten Wachstum über Keimbildung mit temperaturabhängiger, kritischer Keimgröße bei höheren Temperaturen.

In dieser Arbeit wird das Wachstum von Silber auf einer Molybdän (100) - Oberfläche in situ mit Beugung langsamer Elektronen (LEED) und Augerelektronenspektroskopie (AES) untersucht.

Eine durch die Wahl des Systems Ag auf Mo-(100) ermöglichte Kombination der Ergebnisse dieser Methoden läßt es hier erstmals zu, indirekt die Keimzahldichten zu bestimmen und mit Daten zu vergleichen, die nach der Keimbildungstheorie von Niedermayer (16) berechnet werden.

Darüber hinaus wurde die Morphologie des Wachstums in den verschiedenen Temperaturbereichen aus LEED- Untersuchungen bestimmt und mit den Morphologiekriterien von Bauer und Niedermayer sowie mit dem Pseudomorphiekriterium von Niedermayer und Mlynczak (17) verglichen. Bei diesen Untersuchungen entfallen die experimentellen Schwierigkeiten des Ablösens der Schichten. Der erfasste Bereich der Inselgrößen erstreckt sich vom einzelnen Atom bis zu Inseln, die aus 10^8 Atomen bestehen.

2. Einführung

2.1 Elementarprozesse an der Oberfläche

2.1.1 Das Substrat

Das Wachstum einer Schicht auf einem Substrat aus dem Atomstrahl soll untersucht werden. Die theoretische Deutung experimenteller Ergebnisse wird erleichtert, wenn die Oberfläche dem Dampfstrahl nur identische Adsorptionsplätze bietet.

Diese Forderung versucht man mit Einkristalloberflächen zu erfüllen. Das Modell einer Einkristalloberfläche nach Kossel und Stranski mit den möglichen Adsorptionsplätzen zeigt die Abbildung (2).

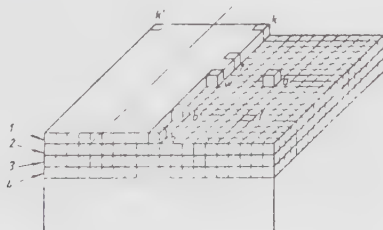


Abb. 2 Das Modell einer kristallinen Oberfläche nach Kossel u. Stranski.

w: Platz für wiederholbaren Schritt

a: Adsorptionsplatz

b, b', r, k, k' : Weitere mögliche Plätze geringerer Wichtigkeit.

Der häufigste Adsorptionsplatz - a - ist derjenige mit der Adsorptionsenergie E_{des} . Für das fortlaufende Wachstum ist daneben der Adsorptionsplatz - w - wichtig, an dem der wiederholbare Schritt des Kristallwachstums stattfindet. An diesem werden Atome mit der atomaren Verdampfungsenergie A_0 gebunden.

Im Experiment stellt sich die Aufgabe, die Zahl der übrigen Adsorptionsplätze möglichst gering zu halten, also vor allem Fremdatome und Stufen oder Fehlstellen durch geeignete Präparationsmethoden zu minimalisieren.

2.1.2 Akkomodation

Aus dem Dampfstrahl treffen Atome mit der Aufdampftrate

$$R \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$$

auf das Substrat und geben im Verlaufe einiger Gitterschwingungen einen Teil ihrer Energie ab. Ist diese Akkomodation vollständig, so haben die Atome in der 2-dimensionalen Phase auf der Oberfläche die Temperatur des Substrates angenommen.

Messungen des Energieakkomodationskoeffizienten

(abgegebene Energie / maximal abgebbare Energie) nach verschiedenen Verfahren (Hitzdrahtmethode: D.Menzel et al.(18); Atomstrahlexperimente: H.Saltzburg et al. (19)) ergaben in vielen Fällen nahezu vollständige Akkomodation und dies wird dann auch in den Keimbildungstheorien zugrunde gelegt.

Neuere Experimente von Mlynczak (17) am System Na auf W zeigen jedoch Anomalien in der Temperaturabhängigkeit des Kondensationskoeffizienten, die zu einer Überprüfung der Annahme vollständiger Akkomodation führen sollten.

2.1.3 Diffusion und Desorption

Ist das Atom an einem Adsorptionsplatz mit dem Substrat ins Temperaturgleichgewicht gekommen, so hat es die folgenden Möglichkeiten:

1. Desorption
2. Volumendiffusion
3. Oberflächendiffusion
4. Verweilen an dem Adsorptionsplatz
(Kondensation)

Im Folgenden sei angenommen, daß die Volumendiffusion durch geeignete Auswahl der Systempartner ausgeschlossen sei. Für niedrige Konzentrationen und stärkere Bindung der Atome an die Adsorptionsplätze

$$E_{\text{diff}} \geq 4kT \quad (9.1)$$

gilt für die Desorptionsrate α :

$$\alpha = v_{\text{des}} \exp(-E_{\text{des}}/kT) \quad (9.2)$$

mit

$$v_{\text{des}} = v_{0,\text{des}} \cdot v_{0,\text{diff}}^2 \frac{2\pi m}{kT l_{\text{ad}}} \quad (9.3)$$

und für die Diffusionskonstante D :

$$D = \left(\frac{v_{\text{diff}}}{l_{\text{ad}}} \right) \exp(-E_{\text{diff}}/kT) \quad (9.4)$$

mit

$$v_{\text{diff}} = v_{0,\text{diff}}^2 \sqrt{\frac{2\pi m}{kT l_{\text{ad}}}} \quad (9.5)$$

Damit kann nach Niedermayer (16) ein Adsorptionsplatz durch die folgenden Parameter beschrieben werden:

- l_{ad} : Zahl gleichartiger Plätze cm^{-2}
- E_{diff} : Diffusionsenergie
- E_{des} : Desorptionsenergie
- $v_{0,\text{diff}}$: Mechanische Diffusionsfrequenz
- $v_{0,\text{des}}$: Mechanische Desorptionsfrequenz

Dabei ist vorausgesetzt, daß isotrope Diffusion stattfindet, was sicher der Fall ist, wenn die untersuchte Fläche 3-, 4- oder 6-zählige Symmetrie-Achsen aufweist.

Für die verschiedenen Flächen eines Kristalles sind die Aktivierungsenergien unterschiedlich, so finden Ayrault und Ehrlich (20) beispielsweise bei feldionenmikroskopischen Untersuchungen an Rhodium, einem fcc-Metall, die höchste Selbstdiffusionsenergie für die (100)-Oberfläche (20,2 kcal/mol) und die niedrigste für die dichtest gepackte (111)-Fläche (3.6 kcal/mol).

Auf den höher indizierten (311), (110) und (331)-Flächen finden die Autoren lediglich Diffusion in Richtung der dichtgepackten [110]-Linien mit Diffusionsenergien von : 12.4 , 13.9 und 14.8 kcal/mol.

Darüberhinaus finden die Autoren Vorzugsrichtungen für Flächen niedriger Symmetrie und einen hohen Korrelationskoeffizienten für Bewegung von zwei Atomen in benachbarten "Kanälen" dieser Vorzugsrichtung mit verminderter Diffusionsenergie. Diese Korrelationseffekte sind mit hoher Wahrscheinlichkeit zu vernachlässigen, da im allgemeinen beim Schichtwachstum eine nur geringe Monomerenkonzentration zu erwarten ist (Niedermayer (16)).

In den bisherigen Keimbildungstheorien sind die Diffusionsvorgänge über den isotropen Fall hinaus nicht berücksichtigt, die experimentelle Überprüfung ist daher auf Flächen mit mehr als 2-zähliger Symmetrieachse beschränkt.

2.2 Zusammenwirken der Elementarprozesse beim Wachstum

Die aus dem Dampfstrahl auf die Oberfläche gelangten Atome oder Moleküle (Monomere) haben nach der Akkomodation auf der Oberfläche entsprechend ihrer Energie die Möglichkeit zu desorbieren, diffundieren oder endgültiger Bindung an den Adsorptionsplatz. Tritt Letzteres nicht ein, so vergeht einige Zeit zwischen Akkomodation und Desorption, während der es infolge Diffusion der Monomeren zu Zusammenstößen kommen kann, die zur Bildung von stabileren Polymeren führen können. Die Ränder dieser Polymere stellen Adsorptionsplätze höherer Bindungsenergie dar. An diesen kann es dann nach Überschreiten der kritischen Größe zur fortschreitenden Kondensation weiterer Monomere kommen.

Diese Vorgänge quantitativ zu fassen, ist der Inhalt der atomistischen Keimbildungstheorien. Einen Überblick und eine Zusammenfassung des gegenwärtigen Standes der Entwicklungen findet man bei Venables und Price 1975 (21).

Die folgenden Ausführungen über einige Aspekte der atomistischen Theorie lehnen sich an eine Darstellung von Niedermayer (16) an, da diese Fassung der Theorie zur Diskussion der Experimente in dieser Arbeit verwendet wird.

2.2.1 Die Grundgleichungen

Analog einer chemischen Reaktion kann Wachstum oder Zerfall eines Polymers B_i , bestehend aus i Atomen, durch die folgende Gleichung beschrieben werden:



Allgemein wird erwartet (15), (22), daß nur die Monomeren beweglich genug sind, um einen Beitrag zu liefern.

Inwieweit die zitierten Ergebnisse von Ayrault und Ehrlich (20) über die Wanderung von Dimeren oder Beobachtungen von Metois und Kern (23) über die Bewegung von größeren Inseln hier zu neuen Annahmen führen müssen, bleibt zu klären.

Aufschluss hierüber wäre zu erwarten aus detaillierten Untersuchungen der Größenverteilungen stabiler Polymere.

In der Nomenklatur von Niedermayer (16) wird das Wachstum durch die folgenden Parameter beschrieben:

$I_{\text{imp}} = R$ Auftreffrate der Monomeren auf die Oberfläche

I_{twin} Zwillingsbildungsrate : $B_1 + B_1 \rightleftharpoons B_2$

I_i Monomereneinfangrate eines Polymers, enthaltend i Atome:
 $B_i + B_1 \rightleftharpoons B_{i+1}$

α Desorptionsrate der Monomeren von der Oberfläche

α_i Zerfallsrate eines Polymers aus i Atomen entsprechend der Gleichung: $B_i \rightleftharpoons B_{i-1} + B_1$

i^* Zahl der Atome im letzten unterkritischen Keim

$$J_{i^*} / \alpha_{i^*} \leq 1 < J_{i^*+1} / \alpha_{i^*+1}$$

n_i	Zahl der Polymere B_i je Flächeneinheit
N_c	Gesamtzahl der überkritischen Polymere
N_a	Gesamtzahl der kondensierten Atome

Die Gesamtzahl der kondensierten Atome N_a kann dann bestimmt werden zu:

$$N_a = \sum_{i=i^*+1}^{\infty} i n_i \quad (12.1)$$

Diese Gleichung impliziert die Definition des Begriffes "Kondensation" in diesem Wachstumsfall: Ein Atom ist kondensiert, wenn es in ein überkritisches Polymer eingebaut ist.

Durch Aufstellung der Bilanzen aus Einfang und Zerfall erhält man ein Gleichungssystem, welches den Keimbildungsvorgang beschreibt:

$$\dot{n}_2 = J_{+win} - (\alpha_2 + J_2) n_2 + \alpha_3 n_3 \quad (12.2)$$

$$\dot{n}_i = J_{i-1} n_{i-1} - (\alpha_i + J_i) n_i + \alpha_{i+1} n_{i+1} \quad (12.3)$$

für: $3 \leq i \leq i^*+m$; $\alpha_{i+m}^* < J_{i+m}$

Dabei ist der direkte Einfang eines Monomers aus dem Dampfstrahl vorerst vernachlässigt. Zum Vergleich mit dem Experiment benötigt man die Größen N_a und N_c . Aus der Gleichung 12.3 ergibt sich:

$$\dot{N}_c = J_{i^*} n_{i^*} - \alpha_{i^*+1} n_{i^*+1} \quad (12.4)$$

$$\dot{N}_a = (i^*+1) J_{i^*} n_{i^*} - i^* \alpha_{i^*+1} n_{i^*+1} + \sum_{i=i^*+1}^{\infty} (J_i - \alpha_i) n_i \quad (12.5)$$

Es bleibt noch der Einfluss des direkten Monomereneinfanges aus der Dampfphase auf der Fläche des Polymers B_i mit dem Radius ϱ_i zu berücksichtigen. Die entsprechende Einfangrate $I_{i,direkt}$ ist:

$$J_{i,direkt} = \varrho_i^2 \pi J_{i,imp} \quad (12.6)$$

Dabei wird der Kondensationskoeffizient für homogene Kondensation gleich eins gesetzt. (16), (15), (21), (22)

Wird dieses $I_{i,direkt}$ in der Teilchenbilanzgleichung 12.5 berücksichtigt, so erhält man anstelle des letzten Terms den folgenden Ausdruck:

$$\sum_{i=i^*+1}^{\infty} ((J_i - \alpha_i + \rho_i^2 \pi J_{imp}) n_i) \quad (13.1)$$

Zur Berechnung der meßbaren Größen N_a und N_c hat man das Gleichungssystem 12.3 zu lösen und kann dann die gesuchten Größen durch Integration der Gleichungen 12.4 und 12.5 erhalten.

Zur Lösung des Gleichungssystems 12.3 wurden in der Vergangenheit mehrere analytische Näherungen entwickelt, beispielsweise von:

Walton u. Rhodin	1962 (24)
Zinsmeister	1966 (25)
Harsdorff	1968 (26)

Diese Näherungen werden von Niedermayer (4) und Venables u. Price (21) und Venables (15) auf ihre Gültigkeitsbereiche untersucht und gegeneinander abgegrenzt.

In seinen Arbeiten verwendet Niedermayer (4), (16) u. (27) jedoch numerische Lösungen des Gleichungssystems und zeigt, daß diese vom Transportprozeß abhängen, der verwendet wird, um die Einfangraten I_i und die Zerfallsraten α_i zu bestimmen.

2.2.2 Transportprozesse, Einfangs- und Zerfallsraten der Keime.

Zur Lösung des Differentialgleichungssystems 12.3 für n_i benötigt man unabhängig von der Lösungsmethode die Zerfallsraten α_i und die Einfangsraten I_i eines Polymers B_i durch Aufnahme oder Abgabe von Monomeren.

Da es sich hier um zentrale Annahmen für die gesamte Theorie handelt, ist die Diskussion in der Literatur zu diesem Punkt heftig, wie die folgenden Arbeiten zeigen:

Walton	1962 (28)
Halpern	1969 (29)
Logan	1969 (30)
Frankl u. Venables	1970 (31)
Lewis	1970 (14)
Niedermayer	1971 (4)
Sigsbee	1971 (32)
Zinsmeister	1971 (33)
Stowell	1972 (34)
Niedermayer	1975 (16)

Es wird die Lösung des Problems unter Einbeziehung von Diffusion, Desorption, Wachstum und Zerfall von Keimen nach (16) Niedermayer umrissen und die historisch früher liegenden Näherungen - welche nicht alle Elementarvorgänge berücksichtigten und daher nur in begrenzten Parameterbereichen angewandt werden konnten - an Hand der vollständigen Betrachtung des Problems diskutiert.

2.2.2.1 Die Diffusionsgleichung

Betrachtet wird ein Gibb'sches Ensemble einer großen Zahl $N_g \gg l_{ad}$ identischer Oberflächen. Ein rechtwinkliges Koordinatennetz überdeckt die Oberflächen, so daß die Zahl der Schichtatome an einem Ort (x_n, y_n) zur Zeit t angegeben werden kann durch

$$l_1 (x_n, y_m, t).$$

Die Wahrscheinlichkeit für diesen Zustand ist:

$$p(x_n, y_m, t) = l_1(x_n, y_m, t) / N_g$$

Eine Bilanz der Vorgänge, die die Monomerenkonzentration $n_1(t)$ (Monomerenzahl: $N_1(t)$) verändern, führt zur Diffusionsgleichung:

Die Aufdampftrate I_{imp} und die Zerfallsraten der Keime α_i erhöhen $N_1(t)$. Die Desorptionsrate α und die Einfangraten der Keime I_{twin} und I_i erniedrigen $N_1(t)$.

Damit erhält man unter der Annahme, daß (x_n, y_m) nicht in der Nähe des Randes eines Keimes liegt:

$$P(x_n, y_m, t + \Delta t) = \quad (15.1)$$

A $P(x_n, y_m, t) - \omega \Delta t P(x_n, y_m, t)$

B $+ \frac{\omega \Delta t}{4} (P(x_{n+1}, y_m, t) + P(x_{n-1}, y_m, t) + P(x_n, y_{m+1}, t) + P(x_n, y_{m-1}, t))$

C $+ J_{\text{imp}} a^2 \Delta t - \alpha \Delta t \cdot P(x_n, y_m, t)$

mit: $\omega = \tau_{\text{diff}}^{-1} \quad ; \quad a^2 = \lambda_{\text{ad}}^{-1}$

Die Zeile A enthält die Wahrscheinlichkeit, daß keine Änderung in Δt stattfindet, während Zeile B den Zufluss von Nachbarplätzen beinhaltet. Zeile C schließlich trägt dem Aufdampfprozess und der Desorption Rechnung.

Es ergibt sich daraus:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = J_{\text{imp}} a^2 - \alpha P + \frac{\omega a^2}{4} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) P \quad (15.2)$$

Die Randbedingungen werden erhalten durch Wiederholung der Betrachtung am Rande eines Keimes B_i .

Die Zahl der aus einem Randplatz austretenden Atome ist:

$$\alpha_i \frac{a}{s(i)}$$

α_i : Zerfallsrate des Keimes B_i

a : Adsorptionsplatzabstand

$s(i)$: Randlänge des Keimes B_i

Die Entwicklung der Bilanz ergibt dann:

$$\begin{aligned}
 P(x_n, y_m, t + \Delta t) = & \quad (16.1) \\
 & P(x_n, y_m, t) - \omega \Delta t P(x_n, y_m, t) \\
 & + J_{imp} a^2 \Delta t - \alpha \Delta t P(x_n, y_m, t) \\
 & + (\omega \Delta t / 4) [P(x_{n+1}, y_m, t) + P(x_n, y_{m+1}, t) \\
 & \quad + P(x_n, y_{m-1}, t)] \\
 & + (\alpha_i a / s(i)) \cdot \Delta t
 \end{aligned}$$

Der Platz (x_{n-1}, y_m) gehört zum Keim B_i , das letzte Glied gibt daher den Beitrag des Keimes zum Nachbarplatz (x_n, y_m) .

Aus der Gleichung 16.1 für den Randplatz (x_{n-1}, y_m) erhält man die vorherige Gleichung 15.1 für den randfernen Platz, indem man formal die Randwahrscheinlichkeit p_b einführt:

$$\omega p_b / 4 = \alpha_i a / s(i) \quad (16.2)$$

Daraus erhält man die Zerfallswahrscheinlichkeit α_i :

$$\alpha_i = \left(\frac{s(i)}{a} \right) D \left(\frac{p_b}{a^2} \right) \quad (16.3)$$

mit:
$$D = \frac{\omega a^2}{4} = \frac{a^2}{\tau_{diff} 4}$$

und der Monomerenkonzentration am Rand:

$$s_i = p_b / a^2$$

Ist also ein Keim B_i von der homogenen Monomerenkonzentration p_b / a^2 umgeben, so sind Zerfall



und Wachstum



gleich wahrscheinlich und es findet kein Transport von oder zum Keim statt. Ist dagegen die Monomerenkonzentration in der Umgebung von p_0/a^2 verschieden, so ist statistisch ein Transport zu erwarten, der als Diffusion interpretiert werden kann.

2.2.2.2 Die Randzonenkonzentration δ_i

Die thermodynamische Bedingung dafür, daß kein Transport in der Nähe eines Keimes stattfindet, ist, daß die freie Helmholtz'sche Bindungsenergie eines Keimes $\Delta F(B_i)$ einen Extremwert annimmt.

$$\frac{\partial \Delta F(B_i)}{\partial i} = 0 \quad (17.1)$$

Niedermayer (16) berechnet $\Delta F(B_i)$ als Differenz zwischen der freien Energie eines B_i und der Gesamtenergie von N einzelnen nicht wechselwirkenden Monomeren und $N+i$ Monomeren. Über die Extremalbedingung wird dann δ_i berechnet:

$$\ln \delta_i = \ln Z_1 - \frac{\partial \ln Z_i}{\partial i} \quad (17.2)$$

Z_i : Zustandssumme eines B_i

$$\delta_i \approx Z_1 \sqrt{Z_{i-1} / Z_{i+1}} \quad (17.3)$$

Letzteres unter Verwendung von:

$$\frac{\partial \ln Z_i}{\partial i} \approx \frac{\ln Z_{i+1} - \ln Z_{i-1}}{2}$$

Nach Gleichung 16.3 ergibt sich dann für die Zerfallsraten α_i der Keime:

$$\alpha_i = \frac{S(i)}{a} D Z_1 \sqrt{Z_{i-1}/Z_{i+1}} \quad (18.1)$$

Zur Berechnung der Zustandssumme Z_i wäre ein Modell eines B_i notwendig, welches die Gesamtenergie eines Keimes liefert. Da ab initio Rechnungen im allgemeinen nicht möglich sind, führt Niedermayer die Gesamtenergie zurück auf meßbare Materialparameter..

2.2.2.3 Die Lösung der Diffusionsgleichung

Zu lösen ist die Gleichung:

$$\frac{\partial}{\partial t} P = J_{\text{imp}} a^2 - \alpha P - \frac{\omega a^2}{4} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} P + \frac{\partial^2}{\partial y^2} P \right) \quad (18.2)$$

Für die Wahrscheinlichkeit:

$$P(x_n, y_m, t) = \frac{n(x_n, y_m, t)}{N_G} \quad (18.3)$$

Mit der Randbedingung:

$$P_b = \alpha_i \frac{a \cdot 4}{S(i) \cdot w} \quad (18.4)$$

Als Lösung erhält man für den eindimensionalen Fall:

$$P = \frac{a^2}{\alpha} J_{\text{imp}} \left(1 - \exp \left[- \sqrt{\frac{\alpha^2 + \omega^2}{2D}} x \right] \sin \left[\omega t - \sqrt{\frac{\alpha^2 + \omega^2}{2D}} x \right] \right) \quad (18.5)$$

Daran ist zu sehen, daß sich eine Änderung des Systems mit der Frequenz ω bis zu einer Entfernung r_w auswirkt.

$$r_w = \sqrt{\frac{2D}{\alpha^2 + \omega^2}} \quad (18.6)$$

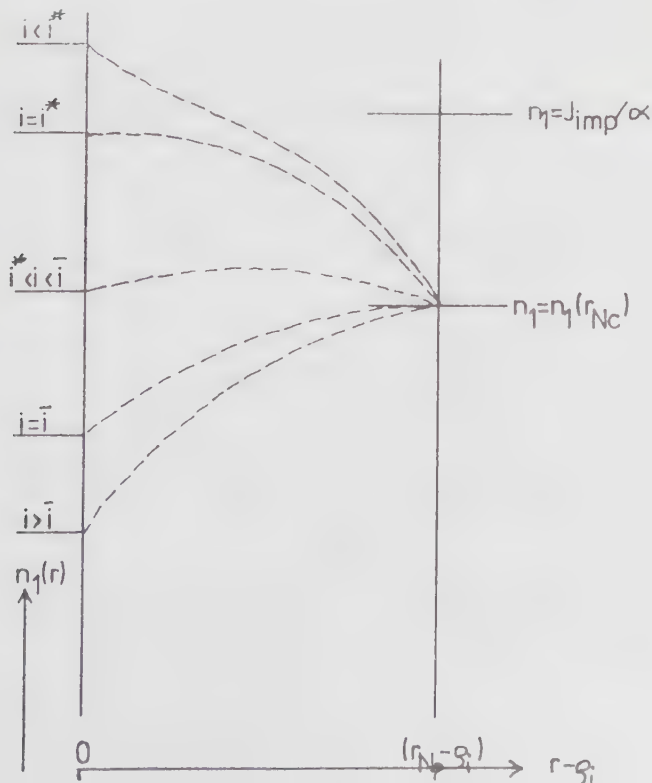
Innerhalb dieses Bereiches breitet sich die Störung in Form einer Welle mit der Wellenlänge λ aus.

$$\lambda = 2\pi \sqrt{\frac{2D}{\sqrt{\alpha^2 + \omega^2} - \alpha}} \quad (19.1)$$

Niedermayer (16) zeigt, daß dieses auch im 2-dimensionalen Falle gilt.

Die Reichweite r_w einer Störung ist abhängig von der Frequenz ω und darüber hinaus von Desorption und Diffusion. Abbildung (3) zeigt die von Niedermayer (16) berechneten Monomerenkonzentrationen in Randnähe für verschiedene Keimgrößen i . Es ist die Anhebung für $i < i^*$ und eine Absenkung der Konzentration für $i > i^*$ zu erkennen.

Abb. 3: Monomerenkonzentration $n_1(r)$ in Randnähe eines Keimes für verschiedene Keimgrößen i . (nach (16)).



2.2.2.4 Der Gültigkeitsbereich der statischen Näherung

Niedermayer (16) zeigt, daß für langsame Änderungen ($\omega < \alpha$) der Randbedingungen mit der Reichweite:

$$r_w \approx \sqrt{\frac{D}{\alpha}} \quad (20.1)$$

und der Wellenlänge:

$$\lambda_s \approx 4\pi \frac{\alpha}{\omega} \sqrt{\frac{D}{\alpha}} \quad (20.2)$$

die stationäre Lösung dem Problem angemessen ist.

Für schnelle Änderungen der Randbedingungen ($\omega > \alpha$) wird die Reichweite eingengt:

$$r_w \approx \sqrt{2D \cdot \omega^{-1}} \quad (20.3)$$

Die Wellenlänge in dieser Näherung ist kürzer:

$$\lambda_f \approx 2\pi \sqrt{2D \omega^{-1}} \quad (20.4)$$

Man kann also von einer wellenförmigen Ausbreitung der Störung ausgehen. Ist dagegen die Wellenlänge sehr kurz, so kann man konstante Dichte der n_1 annehmen.

2.2.2.5 Die Einfangraten der Keime

Die Einfangraten I_i der Keime B_i erhält man als Produkt aus Besetzungswahrscheinlichkeit des Nachbarplatzes und Übergangsrate. Definiert man $\underline{n}$ als einen Einheitsvektor senkrecht zum Rand, so erhält man:

$$J_i = \frac{(s(i) + 2\pi a)}{a} \cdot P(r_b + \underline{n}(a, t)) \quad (20.5)$$

$$\cdot \frac{\omega}{4} \cdot \frac{s(i)}{s(i) + 2\pi a}$$

Gleichung 20.5 läßt sich schreiben:

$$\begin{aligned} J_i &= \frac{w s(i)}{4 a} P(\underline{r}_b + \underline{n}(a, t)) \\ &= \frac{w s(i)}{4 a} (P_b + a(n, \nabla p)) \end{aligned} \quad (21.1)$$

Um die Einfangraten I_i bestimmen zu können, ist die Kenntnis des Konzentrationsgradienten am Rand der Keime B_i eine Voraussetzung.

Bisher wurden die Einfangraten I_i der Keime B_i allgemein berechnet. Im Näherungsfall $n_1 = \text{const.}$ erhält man durch Einsetzen in Gleichung 21.1:

$$J_i = D \left(\frac{s(i)}{a} \right) n_1 \quad (21.2)$$

In diesem Falle sind also die Einfangraten I_i proportional den Zahlen der Randplätze des Keimes B_i :

$$J_i = s(i)/a \sim i^{1/2} \quad \text{für 2-dim Wachstum} \quad (21.3)$$

$$J_i = s(i)/a \sim i^{1/3} \quad \text{für 3-dim Wachstum} \quad (21.4)$$

Auf diesem Wege etwa erhalten Frankl und Venables (31) konstante Werte für I_i^* in der Größenordnung 4 bis 6.

2.2.2.6 Näherungen ohne Berücksichtigung des Zerfalls der Keime

In den folgenden Näherungen, der von Stowell (1971) (35) stammenden Gitternäherung (GN) und der von Venables (1972) (21) sogenannten Näherung gleichförmiger Randzonenverarmung (GVN) nach Lewis (1970) (14), werden die Einfangraten I_1 für kritische oder stabile Keime berechnet.

In der Umgebung der Keime (die bei der GVN statistisch und bei der GN auf festen Gitterplätzen angeordnet sind) ist die Monomerenkonzentration n_1 diffusionsbestimmt abgesenkt bis auf den Randwert:

$$n_1(r_b, t) = 0 \quad (22.1)$$

Weit entfernt von den Keimen ergibt sich die zweite Randbedingung:

$$\begin{aligned} \nabla^2 n_1(r, t) &= 0 & r \rightarrow \infty \\ n_1(r, t) &= n_1 & r \rightarrow \infty \end{aligned} \quad (22.2)$$

Mit diesen gewinnt man aus den Diffusionsgleichungen die folgenden Größen als Funktion der Bedeckung:

$$J_{i>i^*} ; \overline{J_{i>i^*}} \quad (22.3)$$

Die Rechnungen dazu findet man bei Venables und Price (21). Venables zeigt, daß sich I_1 mit der Bedeckung nur langsam ändert (bis auf die GN, bei der sich bei höheren Temperaturen und vollständiger Kondensation ein stärkerer Anstieg zeigt).

Über die Diffusionskonstante kommt die Temperaturabhängigkeit hinein, die den Wert von

$$J_{i^*} \leq 2$$

bei tiefen Temperaturen bis auf

$$J_{i^*} \geq 6$$

bei hohen Temperaturen steigenlassen kann.

Auf jeden Fall ist damit gezeigt, daß die bis 1971 von Zinsmeister (33) und von Venables 1970 (31) benutzten

Annahmen

$$\bar{J}_{i \rightarrow i^*} \sim i^{1/2}$$

zu hohe Werte ergaben und allenfalls für sehr hohe Temperaturen anwendbar sind.

2.2.2.7 Wachstum ohne Keimbildung

Vom Experiment ist speziell bei hohen Aufdampfraten I_{imp} und niedrigen Temperaturen ungeordnetes Wachstum bekannt, welches zu amorphen bis feinst-polykristallinen Schichten führt. Diese Schichten sind im allgemeinen planparallel, die Atome haften dort, wo sie auftreffen und die den Oberflächenspannungen entsprechende Gleichgewichts-Oberfläche kann nicht eingenommen werden.

Kriterien für das Auftreten dieser Wachstumsform sollen aus den oben entwickelten Reichweiten für Störungen der Randwerte entwickelt werden.

Die Störungsfrequenz auf einem Gitterplatz a^2 auf Grund des Aufdampfprozesses ist:

$$\omega = J_{\text{imp}} \cdot a^2 \quad (23.1)$$

Wachstum ohne nennenswerten Einfluß der Diffusion findet statt, wenn die Diffusionsreichweite extrem kurz ist, also etwa:

$$r_w \leq a\sqrt{2} \quad (23.2)$$

Da die Reichweite durch 18.6

$$r_w = \sqrt{2D/(\sqrt{\alpha^2 + \omega^2} + \alpha)}$$

gegeben ist, kann das auf zwei Arten erreicht werden.

1. Durch $\alpha \gg \omega$ und somit

$$r_w \approx \sqrt{D/\alpha} \leq a\sqrt{2}$$

also

$$\alpha \geq D l_{ad} / 2 \quad (24.1)$$

$$v_{0,des} \sqrt{\frac{2 \pi m}{k T l_{ad}}} \geq \frac{1}{2} \exp\left(\frac{E_{des} - E_{diff}}{k T}\right)$$

In diesem Hochtemperaturfall ist die Lebensdauer und damit auch die Diffusionsreichweite extrem klein.

2. Durch $\alpha < \omega$ und somit

$$r_w \approx \sqrt{2 D / \omega} = \sqrt{2 D l_{ad} / J_{imp}} < a \sqrt{2} \quad (24.2)$$

Es muß in diesem Fall also gelten:

$$J_{imp} > D \cdot l_{ad}^2 \quad (24.3)$$

Dieser Fall kann bei hoher Aufdampftrate und niedriger Temperatur verwirklicht werden.

Der erste Fall ist hypothetisch und experimentell nicht zu verwirklichen. Einsetzen realistischer Daten zeigt, daß höchste Temperaturen und geringste Differenzen zwischen E_{des} und E_{diff} notwendig wären.

Im zweiten Fall ergibt sich als Bedingung für ungeordnetes Wachstum unter Einsetzen der Ausdrücke für D (9.4) und

v_{diff} (9.5) :

$$1 \geq \frac{v_{0,diff}^2 \sqrt{2 \pi m}}{J_{imp} a \sqrt{k T}} \exp(-E_{diff} / k T) \quad (24.4)$$

Für tiefe Temperaturen und hohe Aufdampfraten kann das Kriterium erfüllt werden.

In der Übersicht über Experimente wird die Lage der Übergangstemperatur vom Abscheidungsmodus zum Keimbildungsmodus des Wachstums diskutiert.

2.3 Grenzflächenenergien und Wachstumskriterien

Niedermayer (16) hat die Oberflächenenergie als Funktion der Verdampfungswärme bei Metallen studiert und dabei den folgenden empirischen Zusammenhang gefunden:

$$\sigma v^{2/3} = \lambda/6 \quad (25.1)$$

Für andere Materialien gibt Wolf (36) den ähnlichen Zusammenhang:

$$\sigma v^{2/3} = \frac{z_a}{2 z_w} \lambda \quad (25.2)$$

- λ : Verdampfungswärme / Atom
- $\sigma v^{2/3}$: Oberflächenenergie / Atom der Grenzfläche
- z_a : Zahl der Nachbaratome an einem Adsorptionsplatz
- z_w : Zahl der Nachbaratome am Platz entsprechend dem wiederholbaren Schritt. (Platz w in Abb.2)

Zur Berechnung der Ablöseenergie E_{sep} eines Keimes B_i von der Unterlage können zwei Wege eingeschlagen werden:

1. Aus den Oberflächenenergien erhält man:

$$E_{sep} = v^{2/3} (\sigma_{keim} + \sigma_{substrat} - \sigma_{grenzfläche}) \quad (25.3)$$

2. Weiterhin muß die Separationsenergie pro Atom gleich der Desorptionsenergie sein:

$$E_{sep} = E_{des} \quad (25.4)$$

Da es aber möglich ist, daß durch den Kontakt mit der Unterlage eine Verzerrung der Struktur des Keimes stattfindet, die abhängig von Misfit, elastischen Konstanten und Diffusionsenergie ist, berücksichtigt Niedermayer dies durch die Korrektur:

$$E_{sep} = E_{des} - \eta E_{diff} \quad (25.5)$$

Dabei gilt für den Verformungsparameter η :

$$0.4 < \eta < 0.8$$

Im allgemeinen findet man h in den angegebenen Grenzen, h kann jedoch für sehr kleine Keime oder fehlenden Misfit dem Wert Null nahekommen.

Durch Gleichsetzen von 25.4 und 25.5 erhält man dann für Metalle folgenden Zusammenhang:

$$\sigma_{\text{Substrat}} - \sigma_{\text{Grenzfläche}} = (E_{\text{des}} - 2E_{\text{diff}} + \frac{1}{6})v^{-2/3} \quad (26.1)$$

Nimmt man an, daß ein Keim seine Gleichgewichtsform annehmen kann, so wird die Oberflächenenergie einem Minimum zustreben.

Macht man Modellannahmen über die Form eines Keimes, so erhält man ein Kriterium für die Wachstumsform (Bauer, (3), Niedermayer, (4)).

Für zylindrische, säulenförmige Keime erhält Niedermayer:

$$f = \left(\frac{h}{d}\right)_{\text{opt}} = 1 - 3(E_{\text{des}} - 2E_{\text{diff}}) / A_{\text{keim}} \quad (26.2)$$

Man erwartet für:

$$\begin{array}{ll} f > 0 & 3\text{-dim Wachstum} \\ f \leq 0 & 2\text{-dim Wachstum} \end{array}$$

Mlynczak und Niedermayer (17) untersuchen die Verspannung genauer und berücksichtigen dabei die Möglichkeit, daß in den wachsenden Keim zur Verringerung der Verspannung Versetzungen an der Grenzfläche zwischen Keim und Substrat eingebaut werden. Es ergibt sich das Pseudomorphiekriterium:

$$E_{\text{diff}} \begin{cases} > (b-a)^2 / b^2 \cdot 100 \text{ J} \\ < (b-a)^2 / b^2 \cdot 100 \text{ J} \end{cases} \quad (26.3)$$

Im Falle großer Diffusionsenergie erhält man Pseudomorphie und im anderen Fall ist es energetisch günstiger, Versetzungen einzubauen.

2.4 Experimente

Im Vorhergehenden wurden qualitative und quantitative Aussagen über die Wachstumsformen und über die Dynamik des Wachstums referiert. In dem Folgenden soll dargestellt werden, für welche Wachstumssysteme und in welchen Bereichen des Wachstums diese Aussagen bisher überprüft wurden.

2.4.1 Wachstum aus dem Dampfstaht ohne Diffusion

Diese Wachstumsform findet man entsprechend der Bedingung 24.4

$$1 \geq \frac{v_{0, \text{diff}}^2 \sqrt{2 \pi m}}{j_{\text{imp}} a \sqrt{k T}} \exp(-E_{\text{diff}} / k T)$$

bei hohen Aufdampfzraten I_{imp} und niedrigen Temperaturen T . Unter dem Namen: Abschreckende Kondensation oder "Quenching" werden allgemein nach diesem Verfahren amorphe oder feinkristalline Schichten erzeugt. Die Wachstumsform ist zweidimensional, wird die Schicht nach der Herstellung jedoch erwärmt, so kann es zur Rekristallisation im Volumen und zur Einstellung der Gleichgewichtsoberflächen entsprechend dem Formkriterium kommen.

Experimente auf diesem Gebiet sind zahlreich, sie wurden aber meist zur Herstellung von Schichten für andere Zwecke durchgeführt. Zitate dazu findet man in großer Zahl bei H. Mayer (37).

Qualitativ ist diese Wachstumsform gut bekannt. Die quantitative Überprüfung des Kriteriums 24.4 scheitert daran, daß in den meisten Fällen E_{diff} unbekannt ist, da diese Strukturuntersuchungen in Beugungsapparaturen durchgeführt werden, die eine direkte Bestimmung der Diffusionsenergie nicht zulassen.

Niedermayer (16), Robinson u. Robins (22), Venables (15) und Stowell (34) erhalten die Diffusionsenergien für Systeme Edelmetall / Alkalihalogenid durch die Auswertung von Keimbildungsexperimenten. Die Werte für die Diffusionsenergien liegen typisch unter 0.5 eV.

Eine Auswertung zeigt, daß die Grenztemperatur für ungeordnetes Wachstum nur leicht von der Aufdampfrate I_{imp} abhängt. In Tabelle 28.1 sind für einige Systeme die Grenztemperaturen T_g als Funktion der Aufdampfrate I_{imp} berechnet.

Tabelle

(28.1)

System (100)-Fläche	$E_{\text{diff}}/\text{eV}$		$I_{\text{imp}}/\text{ML min}^{-1}$			
			0.1	1	10	10^4
NaF / Au	0.12	T_g/K	42.7	45.9	49.8	66.4
NaCl / Au	0.37		131	141	154	205
KBr / Au	0.42		149	160	173	231

Von den Alkalihalogeniden zeigt KBr die höchste Diffusionsenergie. Doch auch für KBr fällt T_g bei experimentell darstellbaren Aufdampfzeiten noch nicht in den durch Experimente überdeckten Bereich, so daß ein Konsistenztest nicht möglich ist.

Niedermayer und Mlynzack (17) haben ebenfalls durch Auswertung von Wachstumsexperimenten am System W (100) / Na die Diffusionsenergie bestimmt, allerdings für Na-Atome, die auf einer Na-Adsorptionsschicht auf der W (100)-Oberfläche geordnet kondensiert war. Die Autoren erhalten den Wert $E_{\text{sd}} = 0.54\text{eV}$ aus der Folgerung, daß lineares Wachstum bei niedrigen Bedeckungen nur möglich ist, wenn die Zwillingsbildungsrate größer oder gleich der Desorptionsrate ist. Der Parameterbereich für die Beobachtung der Grenze für lineare Kondensation liegt zwischen

$$0.1 < J_{\text{imp}} < 1.2 \text{ ML min}^{-1}$$

und

$$348 < T < 365 \text{ K}$$

Die Grenztemperatur T_g für $I_{\text{imp}}=1 \text{ ML min}^{-1}$ würde in diesem Falle bei 205 K liegen.

Der vom gesamten Experiment überstrichene Bereich beginnt bei 230 K, ungeordnetes Wachstum kann dabei noch nicht beobachtet werden.

Die Feldionenmikroskopie erlaubt es, direkt aus der Beobachtung der Bewegung einzelner Atome auf Einkristalloberflächen die Diffusionsenergie zu bestimmen. Durchgeführt wurden solche Messungen von Ehrlich und Hudda (38), Basset und Parsley (39) an verschiedenen Wolframoberflächen, für Selbstdiffusion von Rhodium liegen Messungen von Ayrault und Ehrlich (20) vor.

Die gemessenen Werte variieren für die verschiedenen Metalloberflächen, liegen jedoch deutlich oberhalb der Werte für Alkalihalogenide. Tabelle 29.1 zeigt eine Zusammenfassung der Diffusionsenergien bei Selbstdiffusion.

Tabelle

(29.1)

Selbstdiffusionsenergien		
Material	Fläche	$E_{\text{diff}}/ \text{ eV}$
W - W	110	0.86
	211	0.56
	321	0.86
Rh - Rh	111	0.156
	311	0.53
	110	0.6
	311	0.64
	100	0.83

Für eine (100)-Rh-Oberfläche würde die Grenztemperatur $T_g=43^\circ\text{C}$ betragen, bei einer Aufdampfrate von 1 ML min^{-1} .

Nimmt man an , daß für niedrig indizierte (100) und (110)-Oberflächen von Metallen allgemein Diffusionsenergien um 1eV die richtige Größenordnung haben ,so ist zu erwarten, daß T_g und damit der Übergang vom ungeordneten zum geordneten Wachstum im experimentell leicht zugänglichen Bereich oberhalb der Raumtemperatur liegen.

2.4.2 Diffusionsbestimmtes Wachstum

2.4.2.1 Experimente zum Formkriterium

Auch auf diesem Gebiet liegt eine große Zahl von Experimenten vor, die jedoch zum Test des Kriteriums nicht ohne weiteres herangezogen werden können, da die Desorptions- und die Diffusionsenergien unbekannt sind.

In Abbildung 4 sind nach Niedermayer (16) die untersuchten Wachstumssysteme mit bekannten Parametern in der Ebene

$$(\lambda, 3(E_{des} - 2E_{diff}))$$

dargestellt. Die Bereiche zweidimensionalen und dreidimensionalen Wachstums werden durch das schräffierte Gebiet zwischen den Geraden

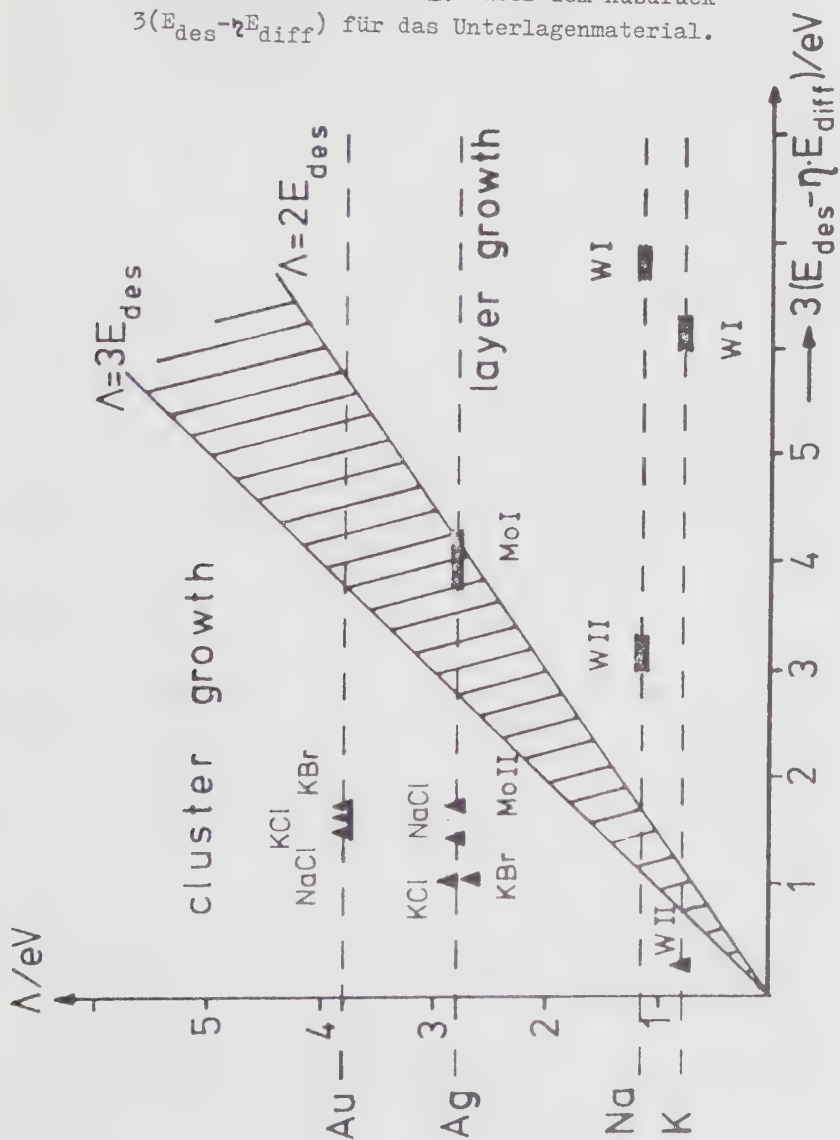
$$\lambda = 3 E_{des} ; \lambda = 2 E_{des}$$

getrennt. Es ist evident, daß die folgenden Systeme richtig eingeordnet werden:

Symbol	System	Autoren
$\triangle$	Au / NaCl	Robinson u. Robins (1974) (22)
$=$	K / W I	Steinhage u. H.Mayer (1975) (40)
$\triangle$	K / W II	
$=$	Na / W I	Mlynczak u. Niedermayer (1975) (17)
$=$	Na / W II	

Symbole: $=$: 2-dimensional ; I : Erste Schicht
 $\triangle$: 3-dimensional ; II : Zweite Schicht

Abb. 4 Experimentelle Ergebnisse zum Formkriterium dargestellt in der Ebene : Verdampfungswärme des Schichtmaterials Λ über dem Ausdruck $3(E_{\text{des}} - \eta E_{\text{diff}})$ für das Unterlagenmaterial.



Symbol	System	Autoren
△	Au /NaCl	Robinson u. Robins (1970) (41)
△	Au /KBr	{ Venables u. Price (1974) (21) Robins u. Donohoe (1972) (42) Robinson u. Robins (1973) (22)
△	Au /KCl	
△	Ag /KCl	
△	Ag /NaCl	{ Robinson u. Robins (1973) (22)
△	Ag /KBr	

Sofern von den Autoren keine eigenen Angaben über E_{diff} und E_{des} vorlagen, wurden die Werte verwendet, die durch Anpassen von Ergebnissen der Keimbildungstheorien von Venables (15) und Niedermayer (16) an die oben genannten Experimente gewonnen wurden.

Wegen der hohen Werte für γ bei Gold und Silber im Vergleich zu den Desorptionsenergien dieser Metalle von Alkalihalogenid-Oberflächen (E_{des}) findet Tröpfchenwachstum statt, ohne daß sich im Verlaufe des Wachstums daran etwas ändert.

Beim Wachstum von Metallen auf Metallen sind die Verhältnisse nicht so eindeutig.

Während das System Na/W nach Ausbildung einer geordneten zweidimensionalen Ad-Schicht (Na/W I) sich zweidimensional fortsetzt (Na / W II) , verläuft, ebenfalls nach Ausbildung einer geordneten Ad-Schicht (K / W I), das weitere Wachstum des Systems Kalium auf Wolfram (K / W II) dreidimensional.

Der Grund dafür ist die von Mlynczak u. Niedermayer (17) gemessene Abhängigkeit der Desorptionsenergie E_{des} mit der Bedeckung (vom Anfangswert 1.27eV bis auf 1.06eV bei 4 ML Angebot im System Na/W). Während diese Änderung im System Na/W für eine Änderung im Modus des Wachstums nicht ausreicht, genügt sie, um im System K/W nach dem Wachstum der ersten Monoschicht eine Änderung im Wachstumsmodus herbeizuführen.

Das Studium der Wachstumsvorgänge an Systemen Metall/ Metall ist also auch unter dem Aspekt der Moden des Wachstums interessanter und weniger gut verstanden als die Systeme Edelmetall / Alkalihalogenide.

Es böte sich an , das Wachstum von Silber ($\lambda = 2.8\text{eV}$) mit der gegenüber Na und K ($\lambda \approx 1\text{eV}$) höheren Verdampfungsenergie zu studieren.

2.4.2.2 Experimente zum Pseudomorphiekriterium

In der vereinfachten Form (wie in (26.3) angegeben) wird die Gültigkeit des Pseudomorphiekriteriums von Niedermayer und Mlynczak gefordert für das Wachstum auf einer Zwischenschicht aus dem Schichtmaterial.

Diese Einschränkung des Gültigkeitsbereiches rührt daher, daß zur Berechnung des Potentials zwischen den Schichtatomen die Daten des massiven Schichtmaterials herangezogen werden. Inwieweit die Unterlage diese Verhältnisse für die erste Atomlage verändert, ist ungewiß. Für die zweite Atomlage der Schicht sollte diese Annahme jedoch in besserer Näherung erfüllt sein.

Deshalb ist in dieser Form des Kriteriums die Anwendung auf Wachstumssysteme beschränkt, die in der ersten Lage zweidimensional wachsen, entsprechend Abbildung 1b, und gilt dann für Schichtdicken größer als eine Monoschicht.

Bisher wurde das Kriterium auf die folgenden Systeme angewandt:

Na- (W (100) - C (2×2) Na)	Mlynczak u. Niedermayer (17)
K - (W (100) - C (2×2) K)	Steinhage u. H. Mayer (40)

In beiden Fällen finden Niedermayer u. Mlynczak ihr Kriterium bestätigt durch Pseudomorphismus für das Natrium und Wachstum mit Fehlstellen infolge Verspannungen (misfit dislocations) beim Kalium.

Zur weiteren Prüfung dieses neuesten Kriteriums wären also vor allem solche Untersuchungen an Systemen geeignet, die einerseits die richtige, oben geschilderte Wachstumsform zeigen, und andererseits genaue Messungen der Gitterkonstanten erlauben.

Geeignet sind also Untersuchungen mit Beugungsmethoden in Reflexion an Metall / Metall - Systemen.

2.4.2.3 Experimente zur Keimbildungstheorie

Zur quantitativen Überprüfung der verschiedenen Modellannahmen und Näherungen der Keimbildungstheorien wurden bisher elektronenmikroskopische Untersuchungen an Systemen Edelmetall auf Alkalihaliden herangezogen.

Nach dem Formkriterium wachsen diese Systeme inselförmig. Die elektronenmikroskopischen Bilder der Inseln auf der Unterlage geben guten Kontrast und können so ausgewertet werden, daß als Funktion der Wachstumsparameter I_{imp} und T die folgenden Größen erhalten werden:

Keimbildungsrate
Maximale Inseldichte
Inselgrößenverteilung

Zur Überprüfung der in Abschnitt 2.2.2 dargestellten Näherungen wurden verschiedentlich unter Variation der Parameter E_{des} , E_{diff} und der Diffusionsfrequenz ν_{diff} die obigen Größen berechnet und an die Meßwerte angepasst.

Für das System Au / KCl erhalten Venables (15) und Venables u. Price (21) bei Anpassungen ihrer Rechnungen für die Keimbildungsrate und die maximale Inseldichte gute Übereinstimmung mit den Messungen, unabhängig davon, ob konstante Polymereneinfangraten $\tilde{\sigma}_i$ oder die Näherung gleichförmiger Monomerenverarmung (GVN) oder die Gitternäherung (GN) für die Berechnung von $\tilde{\sigma}_i$ und den Monomeren-dichten verwendet werden.

Die sich jeweils aus der Anpassung ergebenden Werte für die Energien E_{ad} und E_{diff} sind nur leicht verschieden:

Tabelle

(35.1)

Wachstumssystem Au / NaCl

Energien E_{ad} und E_{diff} als Anpassparameter in Keimbildungs-Theorien mit verschiedenen Modellen zur Berücksichtigung der Monomerendiffusion.			
Näherung:	$\zeta_i = \text{const.}$	GVN	GN
E_{ad} / eV	0.681	0.689	0.681
E_{diff} / eV	0.294	0.279	0.297

Damit ist klar, daß in dem durch diese Systeme überdeckbaren Parameterbereich eine Entscheidung über das beste Modell zur Beschreibung des Diffusionsvorganges der Monomeren nicht getroffen werden kann.

Niedermayer (16) untersucht die Folgen der Annahme konstanter Monomerendichten als Grenzfall des Modells der diffusionsbestimmten Monomerendichte (siehe Abschn. 2.2.2.4). Rechnungen zeigen, daß diese Annahme solange ohne Einfluss auf Keimbildungsrate und maximale Inselzahl bleibt, wie der kritische Keim aus weniger als zwei Atomen besteht.

Diese Aussage wird am System Au / NaCl an Hand von Meßergebnissen von Robinson und Robins (22) überprüft.

Die Übereinstimmung im gesamten Bereich bis zur Temperatur $T \sim 350^\circ\text{C}$ ist gut.

Da für das von Venables untersuchte System Au/ KCl (15) im gesamten Temperaturbereich $i^* \leq 2$ war, ist der dort geringe Einfluss des jeweiligen Modells für die Monomerendiffusion damit erklärt.

Im Falle $i^* > 2$ berechnet Niedermayer die folgenden Auswirkungen der Berücksichtigung des Zerfalles der Keime:

1. Umkehrung der Keimzahldichten n_i für $n_i < n^*$:

Homogene Monomeren Konzentration: $n_2 > n_3 > n_4 > n_5 \dots$

Stationäre; diffusionsbest. Konz. : $n_5 > n_4 > n_3 > n_2 > n_1$

2. Erhöhung der maximalen Inseldichte.

3. Erhöhung der Keimbildungsrate um den Faktor 10^4 beim Übergang zu $i^* \sim 5$.

Bei den Systemen Edelmetall / Alkalihalogenid ist der Fall $i^* > 2$ nach Niedermayer (16) nicht zu erreichen, da die dazugehörige Temperatur T_{gr} entsprechend

$$\lambda < 60 kT_{gr} \quad \text{für} \quad i^* > 2$$

schon im Bereich zu hohen Dampfdruckes und damit instabiler Oberflächen liegt.

Im Temperaturbereich oberhalb 250°C ist die Anpassung der maximalen Keimdichte für die Modelle der Monomerendiffusion nach Venables (15, 21) für die Systeme Au / KCl und Au / NaF merklich schlechter als im Bereich niedriger Temperaturen - weitestgehend unabhängig vom jeweils gewählten Modell - (Abschnitt 2.2.2.6 : GVN, GN, konstante n_1).

Um die Wiedergabe der Messungen zu verbessern, beziehen Venables und Price (21) die Möglichkeit der Diffusion von Polymeren in die Überlegungen ein und können nach Einführung zweier neuer Parameter :

$$\left. \begin{array}{ll} \overline{E}_{diff,p} & : \text{mittlere Diffusionsenergie} \\ \nu_{diff,p} & : \text{Diffusionsfrequenz} \end{array} \right\} \text{für Polymere}$$

auch im Hochtemperaturbereich beim System Au / KCl gute Übereinstimmung erhalten.

Beobachtungen derartiger Polymerendiffusion liegen vor von J.J. Metois und A. Masson et al. (13). Jedoch sind weder die theoretischen noch die experimentellen Folgen der Polymerendiffusion auf den Keimbildungsmechanismus und das Keimwachstum ausdiskutiert.

Venables erwartet weiteren Fortschritt bei der Klärung dieser Frage aus sorgfältigen Experimenten über die Inselgrößenverteilungen und die Verschiebung des Inseldichtemaximums zu niedrigeren Bedeckungen bei höheren Temperaturen.

Diese experimentell erfassbaren Größen werden jedoch ebenso beeinflusst von der Niedermayerschen vollständigen Berücksichtigung der Monomerendiffusion, und zwar umso stärker, je größer der kritische Keim ist. Also ebenfalls im Bereich höherer Temperaturen.

Inwieweit der Einfluss der Polymerendiffusion auf das Wachstum von der Größe des kritischen Keimes abhängt, ist weder theoretisch noch experimentell ausdiskutiert.

Es scheint daher notwendig, zunächst ohne Berücksichtigung der Polymerendiffusion eine Entscheidung über das bestgeeignetste Modell für die Berücksichtigung der Monomerendiffusion im Bereich $i^* > 2$ zu treffen.

Es ist gezeigt, daß dieses nicht möglich ist durch Experimente an den Systemen Edelmetall / Alkalihalogenid wegen des begrenzten nutzbaren Temperaturbereichs.

Einen weiteren Temperaturbereich ermöglichen Metalleinkristalle (etwa W, Mo) als Unterlage.

Experimente an diesen Unterlagen sind nach der HREM Methode (siehe 1) nicht durchführbar und die übrigen Methoden haben bisher nicht zu quantitativen Ergebnissen geführt, die zur Prüfung dieser Keimbildungsfragen geeignet waren.

2.4.3 Keimbildung an Störstellen mit erhöhter Adsorptionsenergie.

Ein gut bekannter Fall dieses Typs ist die sog. Dekoration von linienförmigen Kristallfehlern (Behtge (44)).

Während es hierbei um die Sichtbarmachung von Kristallbaufehlern geht, die wegen ihrer Form im Elektronenmikroskop bei der Auswertung von Keimbildungsexperimenten ausgesondert werden können, ist die Keimbildung an Punktdefekten, wie Oberflächenlückenstellen oder einzelnen Fremdatomen, ein Störfaktor, der beachtet werden muß.

Beispielsweise bei dem Wachstum auf Isolatoren mit kleiner Adsorptionsenergie wie Ag / Mo S₂ (Corbett u. Boswell (45)) und Au / Graphit (Hennig (46)) wird die Keimbildung an Störstellen leicht dominierend.

Frankl u. Venables (31) analysieren die Ag / Mo S₂ Messungen folgendermaßen:

Defektinduzierte Keimbildung mit $i^* = 0$ an 10^{11} Plätzen / cm² mit unvollständiger Kondensation auch noch bei so tiefen Temperaturen wie 300°K mit einer Keimbildungsrate von $R_{nuc} \sim R$.

3. Experimentelle Voraussetzungen für Keimbildungs- experimente.

In der Einleitung wurde gezeigt, daß die Keimbildung in der Hauptsache von den folgenden Parametern beeinflusst wird:

1. Aufdampftrate	I_{imp}
2. Unterlagentemperatur	T
3. Verdampfungsenergie	λ_0
4. Desorptionsenergie	E_{des}
5. Diffusionsenergie	E_{diff}
6. Zahl der Adsorptionsplätze	l_{ad}

In einem vorgegebenen Wachstumssystem : Unterlage / Schichtmaterial sind nur die beiden ersten Größen I_{imp} und T frei wählbar, die übrigen sind systemspezifisch . Darstellung, Messung und Regelung von I_{imp} und T sind eine Voraussetzung für auswertbare Experimente. Die dazu verwendeten Methoden werden im Weiteren beschrieben.

Die Darstellung der übrigen Parameter : λ_0 , E_{des} , E_{diff} und l_{ad} ist eine Frage der Präparation, der auf diese Weise im Rahmen der Experimente große Bedeutung zukommt.

Die Verdampfungsenergie λ_0 des Schichtmaterials Ag ist dabei problemlos, sofern man entsprechend gereinigtes (6N) Ausgangsmaterial verwendet.

Wesentlich größere Anforderungen an die Präparation sind zu stellen, wenn es darum geht, auf der Molybdänoberfläche die Zahl l'_{ad} der durch " Störungen " veränderten Adsorptionsplätze mit veränderten Parametern E'_{des} und E'_{diff} klein gegen die Zahl der systemtypischen Plätze $l_{\text{ad}} \sim 10 \exp 15 \text{ cm}^{-2}$ zu halten.

Derartige Abweichungen von der idealen, einheitlichen Oberfläche können geometrische oder chemische Ursachen haben.

3.1 Geometrische Abweichungen von der idealen Einkristalloberfläche.

Zufällige Fehler des Kristalles, wie Punktdefekte oder ein- und zweidimensionale Fehler, können nicht beeinflusst werden, es wurden die qualitativ besten vom Hersteller erhältlichen Einkristalle verwendet.

Systematische Fehler können entstehen durch:

- a) Orientierungsfehler und damit das Auftreten von Stufen.
- b) Umordnungen der Oberfläche gegenüber dem massiven Material.

Die Fehlorientierung der Oberfläche wurde minimalisiert durch Anwendung eines speziell entwickelten Kombinationsverfahrens aus Bearbeitung des Kristalles mittels Funkenerosion und Röntgenverfahren.

Auf Überstrukturen, die als Folge von periodischen Umordnungen der Oberfläche auftreten können, wurde die Oberfläche mittels LEED untersucht. Dabei zeigt Mo(100) keine Umordnung.

3.2 Chemische Abweichungen von der idealen Einkristalloberfläche.

Fremdatome können auf die Oberfläche gelangen durch:

- a) Auftreffen aus dem umgebenden Vakuum.
- b) Segregation aus dem Volumen des Kristalles.
- c) Oberflächendiffusion über die Halterung.

Berücksichtigt man, daß aus dem umgebenden Vakuum beim Druck von 10^{-6} Torr etwa $10^{15} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ Atome oder Moleküle auf die Oberfläche treffen und im Experiment einige Sekunden zwischen Reinigung und Beginn des Wachstums vergehen, so wird deutlich, daß es notwendig ist, Restgasdrucke um 10^{-10} Torr zu erreichen.

Segregation und Oberflächendiffusion werden durch näher beschriebene präparative Maßnahmen minimalisiert und

anschließend die Sauberkeit der Oberfläche mittels AES (Auger Elektronen Spektroskopie) nachgewiesen, die dabei erreichbaren Grenzen ($5 \times 10^{12} \text{ Atome cm}^{-2}$) werden ebenfalls im Folgenden behandelt.

4. Meßmethoden und experimentelle Einzelheiten im Versuchsaufbau.

Die Experimente wurden in einer Varian UHV-Apparatur durchgeführt, die von dem Hersteller (Fa. Varian, Palo Alto, USA) als Beugungsanlage für langsame Elektronen mit 2-Gitter-Optik konzipiert war.

Die Apparatur wurde stark modifiziert und durch Einbauten an das Experiment angepasst.

Eine schematische Darstellung der Anlage gibt die Abbildung (5). Auf die Eigenschaften der Komponenten wird im Folgenden eingegangen.

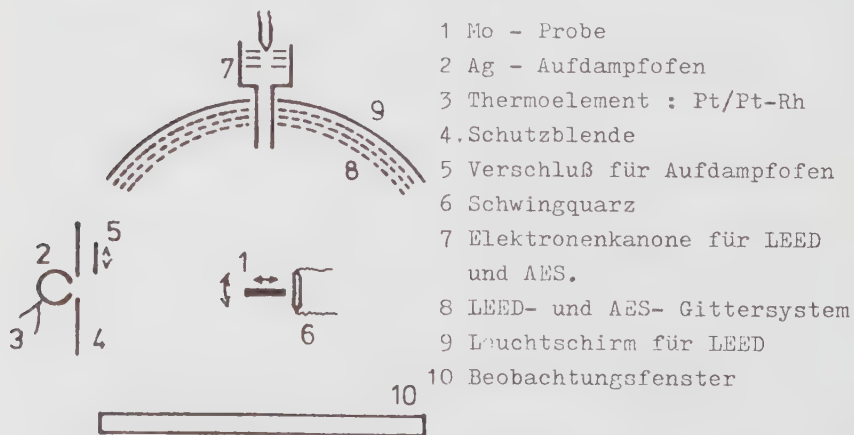


Abb. 5 Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaues in der Meßkammer (von oben).

4.1 Das Vakuumsystem

In Abbildung (6) ist das Vakuumsystem schematisch dargestellt. Die Pumpleistung der Ionengetterpumpe von 140 ls^{-1} reichte in Verbindung mit dem Ausheizverfahren aus, um einen Enddruck von $3 \cdot 10^{-11}$ Torr zu erreichen. Während der Experimente konnte ein typischer Druck von $5 \cdot 10^{-10}$ Torr eingehalten werden, der jedoch während des Aufdampfens bis auf $5 \cdot 10^{-9}$ Torr nach etwa 15' ansteigen konnte. Ein Restgasspektrum unter diesen Bedingungen zeigt Abb. (7), demnach sind die Hauptanteile: N_2^+ , N^+ , CO^+ , CO_2^+ , O^+ , O_2^+ und Argon. Das Gaseinlaßsystem war mit Sauerstoff und Argon von 6N Reinheit der Fa. Linde gefüllt. Vor dem Aufschlagen der "sealed tip" Glasflaschen konnte das Gaseinlaßsystem nach Ausheizen auf 10^{-9} Torr evakuiert werden. Fremdgasanteile beim Gaseinlass konnten nicht festgestellt werden.

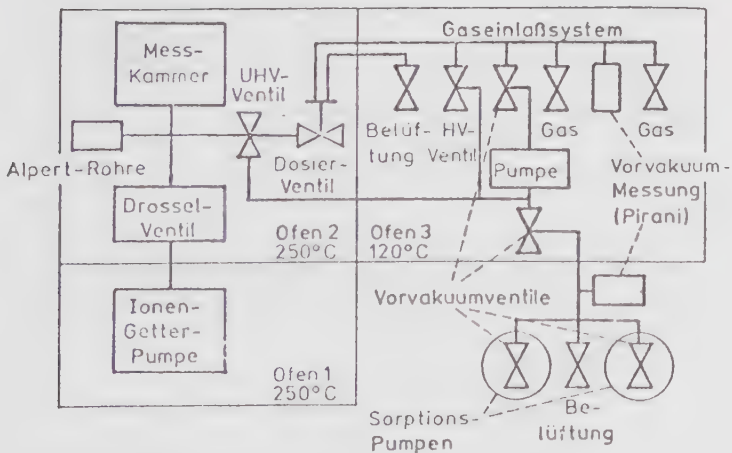


Abb. 6 Das Vakuumsystem der Apparatur (schematisch).

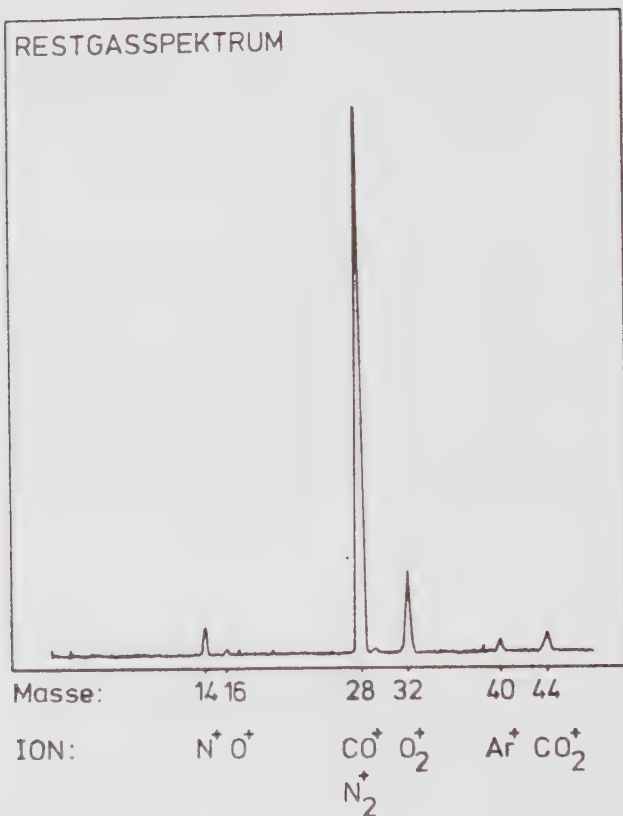


Abb. 7 Das Restgasspektrum des Apparates unter folgenden Bedingungen: $p = 7 \cdot 10^{-9}$ Torr, Aufdampfofen seit 20 min in Betrieb.

4.2.1 Die Schwingquarzwage

Das Prinzip der Schwingquarzwage wurde erstmalig beschrieben bei Sauerbrey (47) 1957. Inzwischen ist die Schwingquarzwage - wassergekühlter Form - zu einem allgemein üblichen Hilfsmittel in der Aufdampftechnik geworden.

Die Eichung mittels Microwaage wird u.a. beschrieben von Niedermayer u. Hilleke (48), Einflüsse auf die Stabilität durch elastische Spannungen findet man bei Pulker (49), Berger (50) und Kerner (51). Warner (52) untersucht unter anderem thermische Stabilität als Funktion der Schnittorientierung ebenso wie die maximal zulässigen Schichtdicken. Über Erfahrungen mit Zweifachoszillatoren auf einem Kristall zur Kompensierung des Temperatureinflusses berichtet Thermeulen (53).

Neben der thermischen Kopplung zweier Schwingquarze (des Meß- und des Referenzquarzes) hat sich die Methode der elektronischen Stabilisierung der Meßquarztemperatur bewährt (R. Niedermayer et al. (54)).

In unseren Experimenten reichte die Stabilität und Genauigkeit der Methode des thermisch gekoppelten Differenzquarzes in Verbindung mit digitaler Erzeugung der Differenzfrequenz, um die Aufdampfrate und damit die angebotene Ag-Menge bis auf 10^{-2} Massen einer Monoschicht zu bestimmen.

Zwischen Frequenzänderung Δf des Quarzes und der Massenbelegung besteht die Beziehung (47) :

$$\Delta f = - g_f c_f \varphi$$

Dabei bedeutet c_f die Schichtwägeempfindlichkeit, in der alle Konstanten des Quarzes zusammengefasst sind.

Für den verwendeten 10 MHz Quarz gilt:

$$c_f = 2.266 \cdot 10^8 \text{ Hz cm}^2 \text{ g}^{-1}$$

Die geometrische Anordnung von Quarz Q, Ofen O und Probe P

wird durch den Geometriefaktor g_f nach dem quadratischen Abstandsgesetz berücksichtigt:

$$g_f = \overline{OQ}^2 / \overline{OP}^2 = 1.376$$

Definiert man für Ag eine einatomare Massenbelegung durch die folgende Gleichung:

$$\varphi_b = \frac{2 m_{Ag}}{d_{100 Ag}^2} = 0.215 \cdot 10^{-6} g cm^{-2}$$

Daten: Ag , fcc , $d_{100} = 4.077 \text{ \AA}$, $m_{Ag} = 1.7906 \cdot 10^{-22} g$

Dann erhält man als Frequenzänderung Δf für eine Monoschicht:

$$\Delta f (ML_{Ag}) = 67.06 \text{ Hz.}$$

Aus Aufdampfexperimenten mit konstanter Rate über mehrere Stunden wurden Stabilität und Auflösung der gesamten Schwingquarzanordnung überprüft. Es ergaben sich Geraden, deren Schwankungen innerhalb der Schreibstiftbreite lagen. Demnach erreichten Auflösung und Stabilität der Schwingquarz-Waage 2.5 Hz entsprechend 0.04 ML Ag.

Wurde auf Digital- Analogwandlung verzichtet, so lag die Reproduzierbarkeit über längere Zeiten und Raumtemperaturschwankungen von weniger als $\pm 2.5^\circ C$ innerhalb von :

$$1 \text{ Hz} \cong 1.5 \cdot 10^{-2} \text{ ML Ag.}$$

4.2.2 Die Knudsenzelle

Der Silber-Dampfstrahl wurde in einer Knudsenzelle, entsprechend Abbildung 8, erzeugt. Als Material für den Tiegel wurde spektralreines Graphit aus folgenden Gesichtspunkten gewählt:

1. Leichte Bearbeitbarkeit auf der Drehbank.
2. Keine Diffusion von Ag ins Volumen.
3. Kein Benetzen durch Ag.
4. Chemische Reinheit und gutes Vakuumverhalten nach vorherigem Ausgasen.

Beim Entwurf des Tiegels wurde durch Anordnung der Heizwendel (s. Abb.: 8) oberhalb des Silberreservoirs dafür gesorgt, daß die Austrittsöffnung wärmer als das Ag-Reservoir war. Dadurch wird einerseits ein Verschluß der Öffnung durch Kondensation von Ag verhindert, andererseits wird ein einheitlicher Dampfdruck im Tiegel eingestellt.

Die Konstanz der Aufdampfrate I_{imp} wurde durch Messung der Temperatur am Mo-Mantel und Regelung der Heizleistung erreicht. Diese Regelung hielt die Ofentemperatur auf ± 0.15 K konstant.

Durch diese Maßnahmen war es möglich, die angebotene Menge Ag durch die Aufdampfzeit festzulegen. Beispielsweise ergab sich für eine Ofentemperatur von $900,0^{\circ}\text{C}$ eine Aufdampf-rate von

$$I_{\text{imp}} = 0.32 \text{ ML Ag min}^{-1}$$

Die Begrenzung der Aufdampfzeit erfolgte durch den in der Gesamtansicht Abb.: 9 dargestellten Klappenmechanismus, der von außen durch Magnete gesteuert wurde.

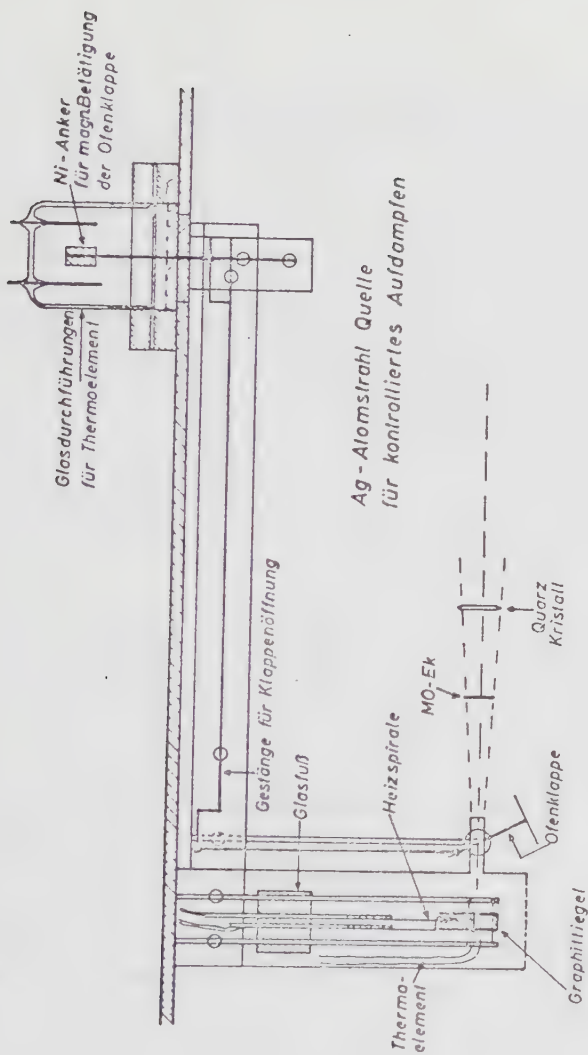


Abb. 9. Gesamtansicht des Aufdampfofens.

4.3 Halterung des Molybdän-Kristalles

An die Kristallhalterung werden die folgenden Forderungen gestellt:

Bis zu Kristalltemperaturen von 1800°C soll der Restgasdruck kleiner als 5×10^{-10} Torr bleiben.

Bis zu diesen Temperaturen sollen keine Fremdatome durch Volumen- oder Oberflächendiffusion auf den Kristall gelangen.

Natürlich soll die Temperatur messbar sein.

Da bei indirekten Heizungen in jedem Falle das Heizelement wärmer werden muß als das Objekt selbst, entschieden wir uns für Heizung durch direkten Stromdurchgang. Damit die zum Heizen nötigen Ströme in erträglichen Grenzen bleiben, wurde der Mo-Einkristall mit der Funkenerosionsmaschine auf die Maße : $0,2\text{mm} \times 3\text{mm} \times 20\text{mm}$ geschnitten.

Abbildung 10 zeigt den Kristall in der Halterung. Diese wurde einschließlich der Muttern und Schrauben aus Molybdän gefertigt und durch Glühen in einer separaten Vakuum-Apparatur gereinigt.

Die Temperaturmessung erfolgt in den höheren Temperaturbereichen ab 800°C pyrometrisch und in den niedrigeren bis 1000°C mittels eines Pt / Pt-Rh Thermoelementes, welches auf die Rückseite des Kristalles gedrückt werden konnte.

Eine dauernde Befestigung des Thermoelementes am Kristall wurde wegen der besonders bei höherer Temperatur zu erwartenden Kontamination durch Oberflächendiffusion aus der Schweißstelle vermieden.

Die in Abbildung 10 erkennbaren Haltestäbe aus Molybdän sind so massiv, daß sie Wärme und Strom gut leiten; dadurch wird erreicht, daß beim kurzzeitigen Glühen des Kristalles der wesentliche Teil des Temperaturgradienten in ihm selbst liegt, während beim längeren Glühen auch die Enden der Haltestäbe mitgeglüht werden können.

Dadurch kann erreicht werden, daß eine Kontamination des Kristalles durch Segregation auf den Halteroberflächen und anschließende Oberflächendiffusion auf den Kristall verhindert wird.

Die gesamte Kristallhalterung wurde einem Reinigungsverfahren unterzogen, wie es später für den Kristall verwendet wurde. Es konnte erreicht werden, daß, abgesehen von Thermodesorption beim Einschalten und Desorption von den Kammerwänden, durch Wärmestrahlung keine nennenswerte Verschlechterung des Vakuums beim Glühen des Kristalles eintrat.

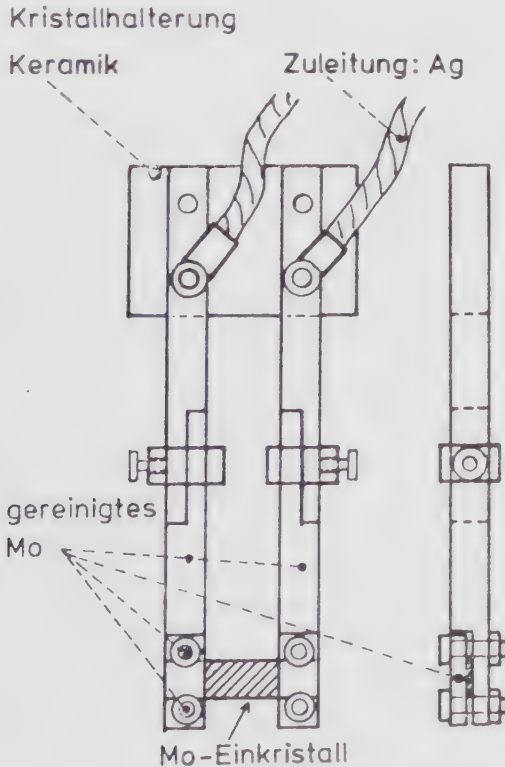


Abb. 10 Kristallhalterung aus gereinigtem Molybdän.

4.4 Beugung niederenergetischer Elektronen zur Untersuchung von Strukturen der Oberfläche (LEED).

In dieser Arbeit wird LEED verwendet werden als Hilfsmittel zur Untersuchung der folgenden Punkte:

1. Symmetrie des Oberflächennetzes.
2. Periodizitätsabstände des Oberflächennetzes.
3. Anwesenheit von Facetten auf der Oberfläche.
4. Unterscheidung von Flächen mit identischer Symmetrie und identischen Periodizitätsabständen im Oberflächennetz, aber unterschiedlichen Netzebenenabständen normal zur Oberfläche.

Das Beugungsbild liefert Informationen über Lage und Intensität der Beugungsreflexe.

Aussagen über die Punkte 1 bis 3 werden an Hand des Gitterfaktors (Lauefaktors) aus der Lage der Reflexe gewonnen.

Aussagen zum Punkt 4 erfordern eine Theorie, die die Intensitäten der Reflexe mit der Struktur der Elementarzelle verknüpft.

Die ersten Beugungsexperimente wurden 1927 von Davisson und Germer durchgeführt. Zu einem experimentellen Hilfsmittel entwickelte sich diese Methode erst ab 1958, nachdem die kommerzielle UHV-Technik die Schwierigkeiten in der Probenpräparation verkleinert hatte. In der folgenden Zeit führte dies zu einer steigenden Zahl von Untersuchungen unter laufend verbesserten Bedingungen für saubere Oberflächen.

Es entwickelte sich eine spezielle Nomenklatur zur Oberflächenkristallographie. (E. Wood 1964 (55))

Ein erster Rückblick auf diese frühen Arbeiten findet sich bei J.J.Lander 1965 (56).

Aus den dort behandelten Arbeiten werden die Hauptschwierigkeiten klar:

Es gab keine Möglichkeit, die chemische Zusammensetzung der Oberfläche zu untersuchen und damit mußte die Herkunft mancher Überstruktur ungeklärt bleiben. Außerdem waren bis dahin keine Messungen von Elektronenreichweiten durchgeführt worden, so daß über die Reichweite Abschätzungen bis zu $100\text{\AA}$ im typischen LEED Energiebereich von 50 bis 250 eV üblich waren (57). Hier führte die Entwicklung der Augerelektronen-Spektroskopie weiter, die in Abschnitt 4.5 ausführlich behandelt wird. Hierdurch wurde die Möglichkeit geschaffen, Fremdstoffe auf der Oberfläche nachzuweisen, so daß für die Klärung von Überstrukturen zusätzliche Informationen vorlagen. Weiterhin eröffnete diese Methode die Möglichkeit, die Reichweite von Elektronen zu messen, eine Zusammenstellung von Ergebnissen zeigt Abbildung 11.

Die Kombination von LEED und AES macht es möglich, heute Experimente unter Bedingungen durchzuführen, die einen Vergleich der Ergebnisse mit verschiedenen Theorien zulassen.

Eine Darstellung dieser LEED-Theorien und der Möglichkeiten, mittels dieser Informationen über die Struktur der Oberflächen zu erhalten, findet sich bei F. Forstmann (58). Gesamtdarstellungen der LEED-Methode als Experimentiertechnik findet man bei E. Lauer u. W. Dietzel (59) und P.J. Estrup und E.G. McRae (60).

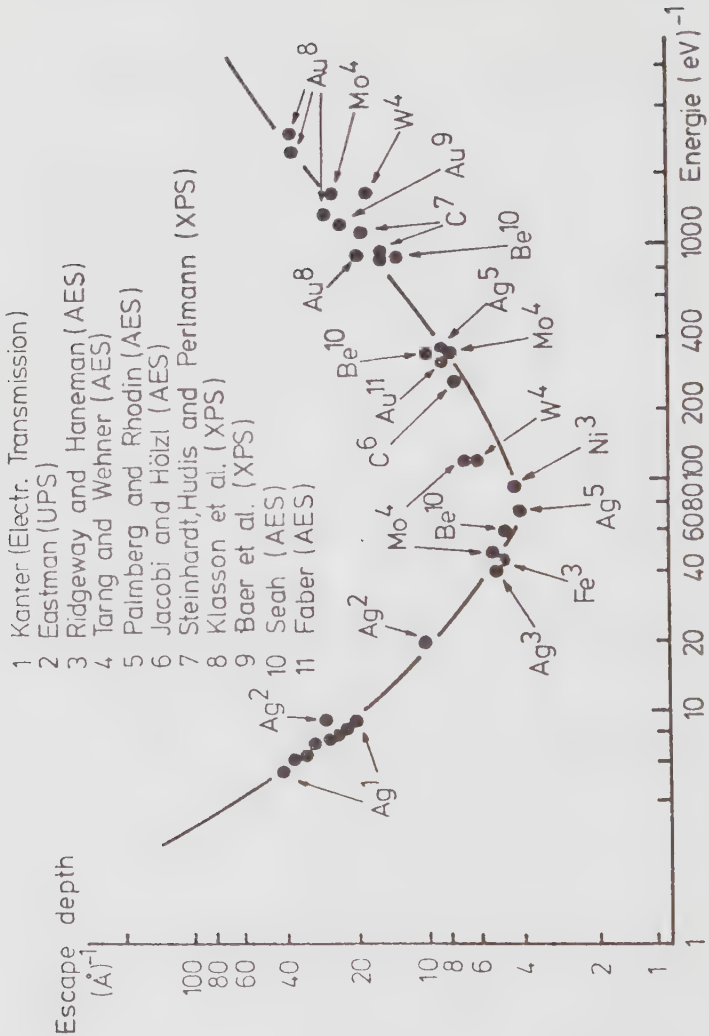


Abb. 11 Austrittstiefen von Elektronen niedriger Energie.

4.4.1 Beugungstheorie

Beschreibt man den Streukörper durch ein Potential $V(\underline{r})$, so gilt für ein Elektron mit dem Impuls $\underline{k}_0$ und der Energie

$$E = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} \quad (1)$$

die Schrödingergleichung:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} (\Delta + k_0^2) \psi(\underline{r}) = -V(\underline{r}) \cdot \psi(\underline{r}) \quad (2)$$

Diese läßt sich unter Einbeziehung der Randbedingungen umschreiben in:

$$\psi(\underline{r}) = u_0(\underline{r}) - \int_{\text{Streukörper}} G(\underline{r}, \underline{r}') \cdot V(\underline{r}') \psi(\underline{r}') d\underline{r}' \quad (3)$$

Dabei sind:

$$G(\underline{r}, \underline{r}') = \frac{m}{2\pi \hbar^2} \cdot \frac{e^{i k_0 |\underline{r} - \underline{r}'|}}{|\underline{r} - \underline{r}'|} \quad (4)$$

und $u_0(\underline{r})$ eine Lösung der homogenen Schrödingergleichung. In großer Entfernung vom Streukörper $|\underline{r}| \gg |\underline{r}'|$ kann man setzen:

$$|\underline{r} - \underline{r}'| \approx r \left(1 - \frac{\underline{r} \cdot \underline{r}'}{r^2} \right) \quad (5)$$

(Fraunhofersche Näherung der Beugung)

Es ergibt sich für $G(\underline{r}, \underline{r}')$:

$$G(\underline{r}, \underline{r}') = \frac{m}{2\pi \hbar^2} \cdot \frac{e^{i k_0 r}}{r} \cdot e^{-i \underline{k} \cdot \underline{r}'} \quad (6)$$

Für die Wellenfunktion in größerer Entfernung vom Streukörper ergibt sich:

$$\psi_a(r) = A e^{i k_0 r} - \frac{m}{2\pi\hbar^2} \frac{e^{i k_0 r}}{r} \int_{\text{Streukörper}} V(r') e^{-i k_0 r'} \psi_i(r') d^3 r' \quad (7)$$

ψ_a außerhalb des Streukörpers
 ψ_i innerhalb des Streukörpers.

Die weiteren Betrachtungen beschränken sich auf Einkristalle als Streukörper. Im Streukörper liegen periodische Potentiale vor:

$$V(\underline{r}) = V(\underline{r} + \underline{a}) = V(\underline{r} + n_1 \underline{a}_1 + n_2 \underline{a}_2) \quad (8)$$

Dabei sind $\underline{a}_1$ und $\underline{a}_2$ Basisvektoren des Oberflächennetzes. Beschränkt man den Bereich der Vektoren $\underline{r}'$ innerhalb einer Elementarmasche, so kann jeder Vektor $\underline{r}'$ beschrieben werden durch:

$$\underline{r}' = \underline{r}'' + n_1 \underline{a}_1 + n_2 \underline{a}_2 \quad (9)$$

Bei dieser Periodizität wird die gesamte Struktur des Raumes in zwei Dimensionen periodisch mit

$$V(\underline{r}) = V(\underline{r} + \underline{a}_1 n_1 + \underline{a}_2 n_2)$$

und für die Wellenfunktion gilt dann nach dem Bloch-Theorem

$$\psi(\underline{r} + \underline{R}) = e^{i \underline{k} \cdot \underline{R}} \psi(\underline{r}) \quad (10)$$

also :

$$\begin{aligned} & \psi(\underline{r} + \underline{a}_1 n_1 + \underline{a}_2 n_2) \\ &= e^{i \underline{k}_0 (\underline{a}_1 n_1 + \underline{a}_2 n_2)} \psi(\underline{r}) \end{aligned} \quad (11)$$

Damit ergibt sich für das Integral in Gleichung 7 :

$$\int_{\text{Streukörper}} V(r'') \psi_i(r') e^{-i \underline{k} \underline{r}'} d^3 r' \quad (12)$$

$$= \sum_{n_1, n_2} \int_{\text{Masche}} V(r'') \psi_i(r'') e^{i(\underline{k}_0 - \underline{k})(n_1 \underline{a}_1 + n_2 \underline{a}_2)} e^{-i \underline{k} \underline{r}''} d^3 r'' \quad (13)$$

Diese Streufunktion $f(\underline{k}, \underline{k}_0)$ läßt sich also als Produkt schreiben:

$$f(\underline{k}, \underline{k}_0) = \sum_{n_1, n_2} e^{i(\underline{k}_0 - \underline{k})(n_1 \underline{a}_1 + n_2 \underline{a}_2)} \int_{\text{Masche}} V(r'') \psi_i(r'') e^{-i \underline{k} \underline{r}''} d^3 r'' \quad (14)$$

$$f(\underline{k}, \underline{k}_0) = G(\underline{k} - \underline{k}_0) F(\underline{k} - \underline{k}_0) \quad (15)$$

Für die Faktoren sind folgende Bezeichnungen üblich:

- G : Zweidimensionaler Gitterfaktor
F : Strukturfaktor.

Diese Aufspaltung in Gitterfaktor und Strukturfaktor ist also in jedem Falle möglich.

Unabhängig von der jeweils benutzten Methode zur Behandlung des Strukturfaktors erhält man die Informationen über Symmetrie und Periodizitäten der Oberfläche ($\underline{a}_1$ und $\underline{a}_2$) aus der Modulation der Intensitäten durch den Gitterfaktor (Lauefaktor) G.

$$J \sim |f|^2 = |G|^2 \cdot |F|^2$$

4.4.1.1 Der Gitterfaktor

Die Integration wird nur über Kohärenzbereiche (Durchmesser $\sim 10^2$ bis 10^3 Å) ausgeführt. Die Zahl der Atome in Richtung $\underline{a}_i$ sei N_i .

$$G = \sum_{n_1=1}^{N_1} \sum_{n_2=1}^{N_2} e^{i\underline{k}(n_1\underline{a}_1 + n_2\underline{a}_2)} \quad (16)$$

Dabei ist : $\underline{K} = \underline{k}_0 - \underline{k}$ und

$$|G|^2 = \frac{\sin^2 N_1 \underline{k} \underline{a}_1 / 2}{\sin^2 \underline{k} \underline{a}_1 / 2} \cdot \frac{\sin^2 N_2 \underline{k} \underline{a}_2 / 2}{\sin^2 \underline{k} \underline{a}_2 / 2} \quad (17)$$

Maxima der Lauefunktion $|G|^2$ liegen immer nur dann vor, wenn:

$$\underline{K} \cdot \underline{a}_i = \underline{K}_i \cdot 2\pi \quad (18)$$

Dies ist die Lauebedingung, die immer dann erfüllt ist, wenn:

$$\underline{K} = 2\pi (h_1 \underline{g}_1 + h_2 \underline{g}_2) = 2\pi \underline{h} \quad (19)$$

Für die Basisvektoren $\underline{g}_i$ des reziproken Gitters gilt:

$$\underline{g}_i \cdot \underline{a}_k = \delta_{ik}$$

Ein Maximum der Lauefunktion $|G|^2$ liegt also dann vor, wenn:

$$\frac{\underline{K}}{2\pi} = \underline{h} \quad ; \quad |\underline{h}| = \frac{1}{a}$$

Dabei ist $\underline{h}$ ein Vektor des reziproken Gitters.

Die Wellenlänge des Elektrons ist gegeben durch:

$$\lambda \approx \sqrt{\frac{150}{E}} \quad (E \text{ in eV})$$

Dann hat man mit:

$$|\underline{K}| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad \text{und} \quad \underline{K} = \underline{K}_1 - \underline{K}_0$$

k_1 : Wellenvektor der gestreuten Welle
 k_2 : der einfallenden Welle.

$$\underline{h} = \frac{\underline{k}_1 - \underline{k}_0}{2\pi} = \frac{\underline{s}_1 - \underline{s}_0}{\lambda} \quad (20)$$

Dabei sind die $\underline{s}_i$ Einheitsvektoren.

Für senkrechten Einfall einer Welle $\underline{k}_0$ auf eine Oberfläche mit der Gitterkonstanten a sind die der Lauebedingung entsprechenden Vektoren $\underline{k}_{00}$, $\underline{k}_{-10}$ und $\underline{k}_{10}$ in Abbildung 12 dargestellt.

Abweichend von der sog. Ewald-Konstruktion der Röntgenbeugung entfällt hier die dritte Lauebedingung (entspr. Gl.17). Die Verteilung der Streuzentren in Richtung $\underline{a}_3$ (normal zur Oberfläche) wird durch den Strukturfaktor in Abschnitt 4.4.1.3 berücksichtigt.

Das Fehlen der dritten Lauebedingung bedeutet, daß der Periodizitätsabstand $\underline{a}_3$ senkrecht zur Oberfläche gleich Null ist. Im reziproken Gitter entartet dann der zugehörige Basisvektor $\underline{b}_3 \rightarrow \infty$. Die Gitterpunkte des dreidimensionalen Gitters sind zu Stäben mit Richtung $\underline{b}_3$ entartet.

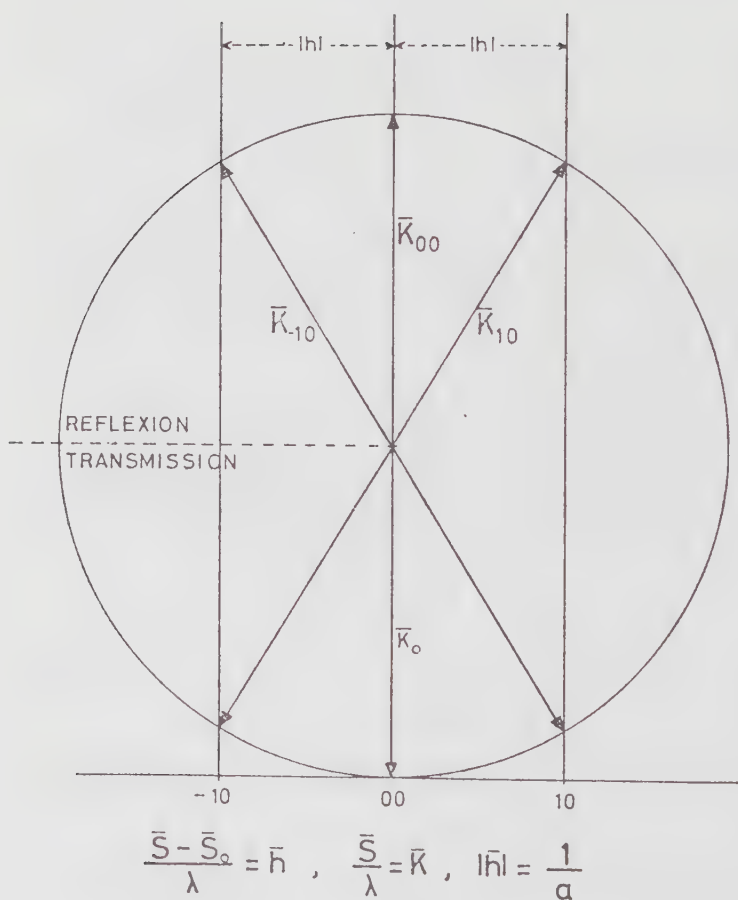


Abb. 12 Ewald-Konstruktion für senkrechte Inzidenz.

4.4.1.2 Zwei Beugungssysteme :

Orientierung und Randwinkel von Facetten auf der Oberfläche.

Die bisherigen Überlegungen bezogen sich auf LEED-Untersuchungen an einer idealen Einkristalloberfläche. Trägt nun eine überschaubare Anzahl verschiedener Kristalloberflächen zur Beugung bei -etwa bei Facettenbildung nach Ätzung oder Bildung regelmäßig geformter Inseln - so kommt es bei genügender Anzahl und Größe (Eindringtiefe $5 \text{ \AA}$) zur Ausbildung voneinander unabhängiger Reflexsysteme.

In Abbildung 13 ist die Ewaldkonstruktion für ein solches System, bestehend aus zwei Flächen mit unterschiedlichen Oberflächennetzen, dargestellt. Gezeigt sind zwei einfallende Strahlen k_{o1} und k_{o2} verschiedener Energie (42 eV und 55eV).

Aus den Schnittpunkten der entsprechenden Ewaldkugeln mit dem Gitterstab -10 und dem 2_0 Stab des gekippten Gitters ist zu sehen, wie die entsprechenden Reflexe bei Energieerhöhung entlang der Verbindungslinie zwischen -10 und 00 Reflex aufeinander zu laufen.

Die Laufrichtung liegt senkrecht zur Schnittlinie der beiden beugenden Flächen.

Der Winkel zwischen den Flächen bestimmt neben der Gitterkonstanten die Laufgeschwindigkeit $d\Theta / dE$ der Reflexe und kann aus der Ewaldkonstruktion bestimmt werden.

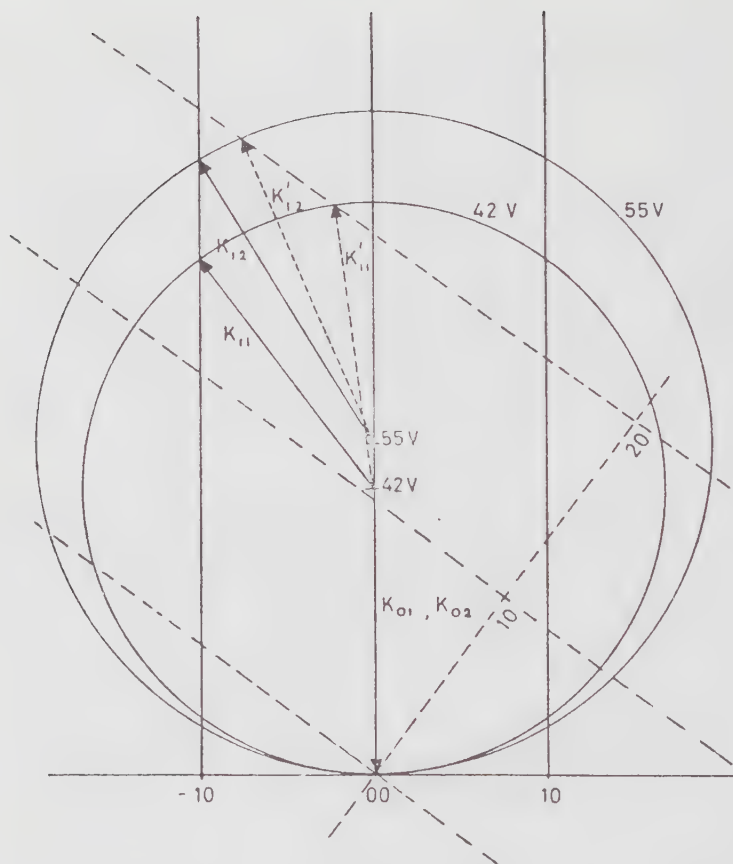


Abb. 13 Ewald-Konstruktion für ein System bestehend aus zwei gegeneinander gekippten Flächen .

4.4.1.3 Der Strukturfaktor.

In Gleichung (14) war gezeigt, daß sich die Streufunktion f in Gitterfaktor und Strukturfaktor aufspalten läßt:

$$J \sim |f|^2 = |G|^2 \cdot |F|^2 \quad (21)$$

mit

$$F = \int_{\text{Masche}} V(\underline{r}'') \psi_i(\underline{r}'') e^{-i \underline{k} \cdot \underline{r}''} d\underline{r}'' \quad (22)$$

Wobei die Integration über die gesamte unter einer Oberflächenmasche liegende "Elementarsäule" zu erstrecken ist. Die Auswertung des Strukturfaktors gibt daher Aufschluss über $V(\underline{r}'')$ und damit die Lage der Atome innerhalb der "Elementarsäule". Da der Wellenvektor $\underline{k}$ proportional zu U ist, hat man folgende Abhängigkeit des Strukturfaktors F :

$$F = F(U, \underline{k}) \quad (23)$$

Damit liegt dann folgendes Problem vor:

Gemessen wird die Größe $|F(U, \underline{k})|^2 \sim I$.

Gesucht ist $V(\underline{r}'')$ und damit der Inhalt der Elementarsäule.

Im Falle der Röntgenbeugung kann diese Information recht einfach erhalten werden, allerdings nur bis auf einen Phasenfaktor, der beim Übergang zum Quadrat von $F(U, \underline{k})$ verloren geht. Einfach sind die Rechnungen deshalb, weil wegen der geringen Wechselwirkung zwischen Welle und Streukörper im Inneren des Streukörpers die einfallende Welle gut angenähert werden kann durch:

$$\psi_i(\underline{r}'', \underline{k}_0) \approx \psi_a = e^{i \underline{k}_0 \cdot \underline{r}''} \quad (24)$$

Mit diesem Ansatz (Bornscher Ansatz : Kinematische Theorie)

für ψ_i kann $V(r'')$ mittels Fourier-Inversion von $F(U, \underline{k})$ berechnet werden.

Bei der hier betrachteten Beugung langsamer Elektronen ist diese Näherung (24) sicher nicht ausreichend, da gerade die starke Wechselwirkung der Elektronen mit dem Streukörper das typische Merkmal von LEED als oberflächenempfindlicher Methode ist.

Für die Behandlung der Gleichung (22) sind neben der in Abb. 11 dargestellten Reichweiten für inelastische Streuung ($\bar{\lambda}_{inel} \sim 4\text{\AA}$) die Reichweiten λ_{el} für elastische Streuung von Bedeutung. Messungen der letzteren sind bisher nicht veröffentlicht.

Ist $\lambda_{el} > \lambda_{inel}$, so könnte die Elektronenwelle im Streukörper ψ_i durch einen modifizierten Bornschen Ansatz

$$\psi_i = A e^{i \underline{k}_0 \underline{r}} \cdot e^{-\frac{1}{2} \underline{r} \cdot \underline{r}} \quad (24a)$$

angenähert werden und in diesem Falle ist ebenfalls eine einfache Berechnung von $V(r'')$ möglich.

Für den Fall $\lambda_{el} \leq \lambda_{inel}$ ist ein vollständiger Ansatz zur Berechnung von $\psi_i(r'')$ für Modellpotentiale notwendig.

(Übersichtsartikel : (58))

Neben diesen Lösungswegen gibt es noch Versuche von der experimentellen Seite durch geeignete Mittelungsverfahren die nichtkinematischen Anteile in $I \sim F^2$ herauszumitteln und den verbleibenden Rest mittels kinematischer Theorie auszuwerten.

4.4.1.3.1 Modellrechnungen.

In den verwendeten Modellpotentialen wurden bisher die folgenden Eigenschaften einer Oberfläche berücksichtigt:

Idealer Kristall mit ruhenden Atomen und "muffin tin" Potentialen wie im Inneren.

Abstandsänderungen in der obersten Atomschicht.

Atomschwingungen mit tiefenabhängigen Amplituden.

Tiefenabhängige Atompotentiale.

Berücksichtigung von geordneten Adsorbaten in Lagen, die vom Chemismus her vernünftig sind.

Die elastische Streuung an den Atomen wird nach der Partialwellenmethode behandelt, wobei im allgemeinen bis zu drei Partialwellen berücksichtigt werden. Die inelastische Streuung wird durch eine energieabhängige freie Weglänge $\lambda(E)$ oder in Näherung durch eine mittlere Weglänge λ_{inel} beschrieben.

Es wurden zahlreiche Näherungen entwickelt, um aus den genannten Annahmen über Oberflächenmodell und Wechselwirkung die Intensitäten der Reflexe zu berechnen.

Zur Diskussion der Methoden muß auf den Übersichtsartikel von F. Forstmann (58) verwiesen werden.

Das Ziel dieser Rechnungen ist es, die elastische Mehrfachstreuung der Elektronenwellen zu berücksichtigen. Am häufigsten wurden die Bethe-Methode (Anpassung der Wellenfunktionen) und die Darwin-oder Schichten-Methode verwendet.

Bei der Bethe-Methode wird die Schrödingergleichung für einen dreidimensionalen periodischen Kristall gelöst und die Wellenfunktionen Ψ_i im Kristall werden an diejenigen Ψ_a im Vakuum angepasst. Adsorptionsschichten an der Oberfläche oder Störungen der Periodizität in den obersten Schichten komplizieren die Rechnungen.

In diesem Falle ist die Schichten-Methode besser geeignet. Der Kristall wird in Schichten parallel zur Oberfläche eingeteilt, dann wird die Vielfachstreuung innerhalb einer Schicht zwischen den Atomen berücksichtigt. Die Vielfachstreuung zwischen den Schichten wird berücksichtigt durch Anpassung der Wellenfunktionen an den Grenzflächen.

Die folgenden, teilweise erfolgreichen Rechenverfahren gehören zu dieser Gruppe:

" inelastic-collision model " (61)

" layer KKR-method " (62), (63)

" renormalized forward scattering perturbation theory " (64)

" t- Matrix Formalismus " (65).

Für alle diese Rechnungen werden große Rechner und viel Rechenzeit benötigt. Als Hilfsmittel bei Wachstumsuntersuchungen zur Klärung der Oberflächenstruktur sind diese Methoden daher im allgemeinen noch nicht geeignet, obwohl für niedrig indizierte Metalloberflächen Al(100), Cu(100), Ni(100), und Mo(100) und einzelne Adsorptionssysteme (Beispiel : J / Ag(111) (58)) gute Übereinstimmung zwischen gerechneten und gemessenen Werten für $I_{h,k}(U)$ erreicht wurde. Für die höher indizierten Flächen Al (110) und Al (111) gibt es bemerkenswerte Diskrepanzen, wobei jedoch nicht geklärt ist, ob es sich um experimentelle Effekte, wie Mikrorauigkeiten in atomaren Dimensionen, oder Fehler in den Modellen handelt.

Über die Genauigkeit, mit der die Lage von Atomen in der Elementarsäule bestimmt werden können, variieren die Angaben zwischen 5% (Bauer(59)) bis 10% (Forstmann(58)). Dazu ist es jedoch notwendig, beim Modell die Gitterschwingungen des Kristalles durch den Debye-Waller-Faktor zu berücksichtigen:

$$I(T) = I(0) e^{-2W(T)} \quad (25)$$

Wobei:

$$W(T) = \frac{\text{const}}{M} \frac{1}{(\theta_D^{\text{eff}})^2} \cos^2 \theta VT$$

M Masse des Atoms

θ Einfallswinkel

θ_D^{eff} Effektive Debye Temperatur

V Strahlspannung.

4.4.1.3.2 Mittelungsmethoden.

Es werden bisher die Methoden der Energie- und der Impulsmittelung durchgeführt.

Die Energiemittelungsmethode beruht auf einem Vorschlag von Tucker und Duke (67)(75) zur Bestimmung der Struktur von Adsorptionsschichten. Danach soll durch Mittelung

$$\bar{I}_g(u_0) = \int_{u_0 - \Delta}^{u_0 + \Delta} I_g(u) du$$

über einen zu bestimmenden Spannungsbereich Δ die sich ergebende Intensität $I_g(u_0)$ mit den gerechneten, kinematischen Intensitäten eines Modells für die Adsicht verglichen werden. Der Beweis für diese Annahme kann nicht erbracht werden (66). Neben dem Vergleich mit verschiedenen fiktiven Strukturen auf Al-Oberflächen (67), (68) wurde die Methode nur auf eine reale $c(2 \times 8)0$ Struktur auf einer Rh(100) Oberfläche angewandt. Über die Verlässlichkeit dieser Methode wird noch diskutiert.

Die Methode der Mittelung über konstanten Impuls geht auf Lagally, Ngoc und Webb (69) zurück und beruht auf der Möglichkeit, in Gleichung (22) die Wellenfunktion aufzuspalten in einfallenden und gestreuten Teil:

$$\psi_i(r'') = e^{ik_0 r''} + \psi_s(r'')$$

Das Integral läßt sich dann in kinematischen Teil (abhängig von $\underline{k} = \underline{k} - \underline{k}_0$) und Vielfachstreuungsterm (abhängig von $\underline{k}_0$ und davon unabhängig $\underline{k}$) aufspalten. Der Vorschlag geht dahin, für feste Werte $\underline{k} - \underline{k}_0$ möglichst viele $I_{h,k}(U)$ Kurven zu messen und zu mitteln.

Es wird dann erwartet, daß die gemittelte Kurve hauptsächlich von dem kinematischen Anteil dominiert wird. Um nach diesem Verfahren gute Übereinstimmung zwischen gemittelten und kinematischen $I_{h,k}(U)$ zu erhalten, benötigen Lagally et al. (70,71) beim System Ni (111) 72 einzelne $I_{h,k}(U)$ Messungen.

In wie weit diese Methode universell anwendbar ist, bleibt zu zeigen. So finden W.D. Robertson et al. (72) daß, ein auffälliges,

auf Vielfachstreuung beruhendes Maximum in der $I_{h,k}(U)$ Kurve des Al(100) durch Mittelung nicht beseitigt werden konnte. So ist auch bei dieser, mit viel Meßaufwand verbundenen Methode, die Aussagekraft bisher recht gering.

4.4.1.3.3 Unterscheidungsmöglichkeiten verschiedener Oberflächen.

Unabhängig von einer vollständigen Analyse der Meßkurven $I_{h,k}(U) = |F(U, \underline{k})|^2$ enthalten diese jedoch genügend Informationen, um Oberflächen in verschiedenen Zuständen voneinander zu unterscheiden, auch wenn diese ein identisches Oberflächennetz besitzen. Beispielsweise läßt sich ein unterschiedlicher Netzebenenabstand der letzten Atomlagen voneinander erkennen.

Experimentell wird dieses besonders einfach, wenn man dazu den folgenden Ausdruck $C(U)$ benutzt:

$$C(U) = \frac{|F(U, \underline{k}_1)|^2 - |F(U, \underline{k}_2)|^2}{|F(U, \underline{k}_1)|^2 + |F(U, \underline{k}_2)|^2}$$

Da die Werte für $F(U, \underline{k}_i)$ jeweils aus einem Beugungsbild stammen, ist man unabhängig von Eichproblemen, die von folgenden Parametern herrühren können:

- Primärintensität
- Fokussierung
- Nachbeschleunigung
- Filmmaterial
- Belichtung
- Entwicklung
- Photometereichung

Darüberhinaus hat man den Vorteil, daß bei Bildung des Quotienten $C(U)$ der Debye-Waller-Faktor (Gleichung 25) wegfällt, da dieser nur vom Einfallswinkel und der Primärenergie abhängt, also unabhängig von k_i ist. Die so gewonnenen Kurven $C(U)$ konnten verschiedenen Zuständen der Oberfläche zugeordnet werden und konnten darüber hinaus mit dem einfachen Ansatz (24a) erfolgreich analysiert werden.

Im Folgenden wird für die saubere Mo(100) Oberfläche der gemessene Verlauf von $C(U)$ gezeigt. (Abb.: (14)) Gegenübergestellt sind gerechnete Kurven $C(U)$, einmal für ein unverzerrtes Mo(100) Gitter und andererseits für 10% Kontraktion der äußersten Atomlage. Die Übereinstimmung ist gemessen am Aufwand gut.

Ähnliche Werte für die Kontraktion (5 %) finden G.Allan et al. (73) bei Rechnungen zur Bindung und (11.5%) finden A.Ignatiev, F.Jona et al. (74) aus einer vollständigen Analyse der LEED-Daten nach der oben erwähnten Schichten-KKR Methode. In Abbildung 15 sind zusammen dargestellt: Experimentelle und berechnete Kurven $I_{10}(U)$ aus der Arbeit von Ignatiev (73) und die nach dem modifizierten Bornschen Ansatz mit Gl. (24a) berechneten $I_{10}(U)$ Intensitäten.

Da im Folgenden die Auswertung von $C(U)$ nur dazu benutzt werden wird, um Oberflächen verschiedener Beschaffenheit aber mit gleicher Lage der LEED-Reflexe zu unterscheiden, soll das Verfahren zur Auswertung der $C(U)$ nach Gl. 24a an anderem Orte beschrieben werden.

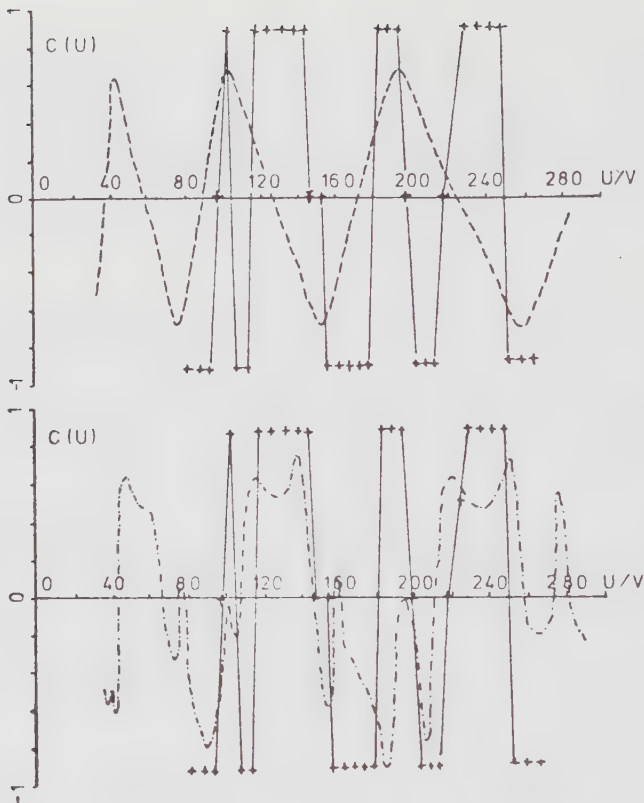


Abb. 14 Intensitätsverhältnisse $C(U)$ für eine Molybdän-(100)-Oberfläche.

Oben : Messung (+++) im Vergleich mit Rechnung für einen idealen, unverzerrten Kristall.(---)

Unten: Messung (+++) im Vergleich mit Rechnung für einen Kristall, bei dem der äußerste Netzebenenabstand um 10% verringert wurde.(-.-.-)

Mo(100)- Oberfläche
Intensität des 10-Reflexes

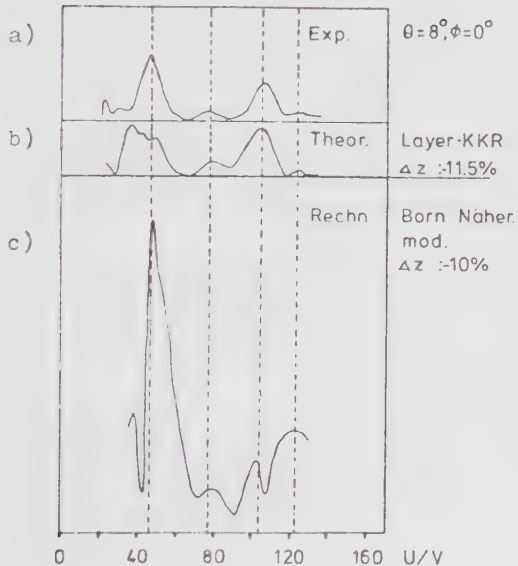


Abb. 15 Intensitäten $I_{10}(U)$ für eine saubere Mo(100)-Oberfläche.

- a) Experiment (74)
- b) Theorie: Schichten-KKR-Methode mit 11,5% Kontraktion der äußersten Atomschicht.
- c) Rechnung: Modifizierter Bornscher Ansatz nach Gl. 24a mit 10% Kontraktion. Diese wurde ermittelt als Anpassparameter für $C(U)$ in Abb.14. Im Unterschied zu a) und b) wurde hier mit senkrechter Inzidenz gerechnet. Es ist bekannt, daß Unterschiede in θ die Intensitäten verändern, während die Lage der Extrema sich kaum verschiebt.

4.4.2 Apparatives zu LEED.

Die LEED-Experimente wurden mit einer Varian 2-Gitter Optik durchgeführt, deren Abschneidecharakteristik für inelastisch gestreute Elektronen durch ein weiteres Gitter verbessert wurde. Den prinzipiellen Aufbau der LEED-Anordnung zeigt Abb. (16). Diese Anordnung liefert die folgenden Daten:

1. Die geometrische Lage der Beugungspunkte.
2. Die relativen Intensitäten der Beugungsreflexe durch Photometrie der Leuchtschirmphotos.

Die Abbildung(5) zeigte ein Schema der Anordnung von Elektronenkanone, Target, Leuchtschirm, Fenster, Objektivlinse und Filmebene, so wie sie zur Bestimmung der Beugungswinkel verwendet werden.

Die Auswertung der Aufnahmen der Beugungsfiguren erfolgte durch Eichung. Abb. (18) zeigt den Beugungswinkel θ als Funktion des normierten Punktabstandes auf dem Film.

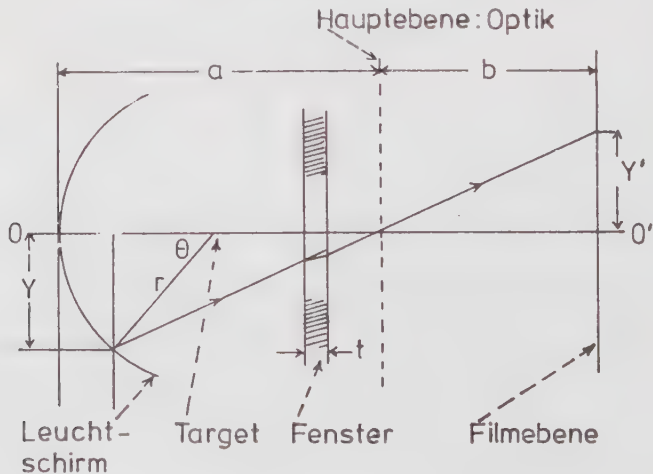


Abb. 17 Strahlenoptik zur Verwendung bei der Bestimmung der Beugungswinkel.

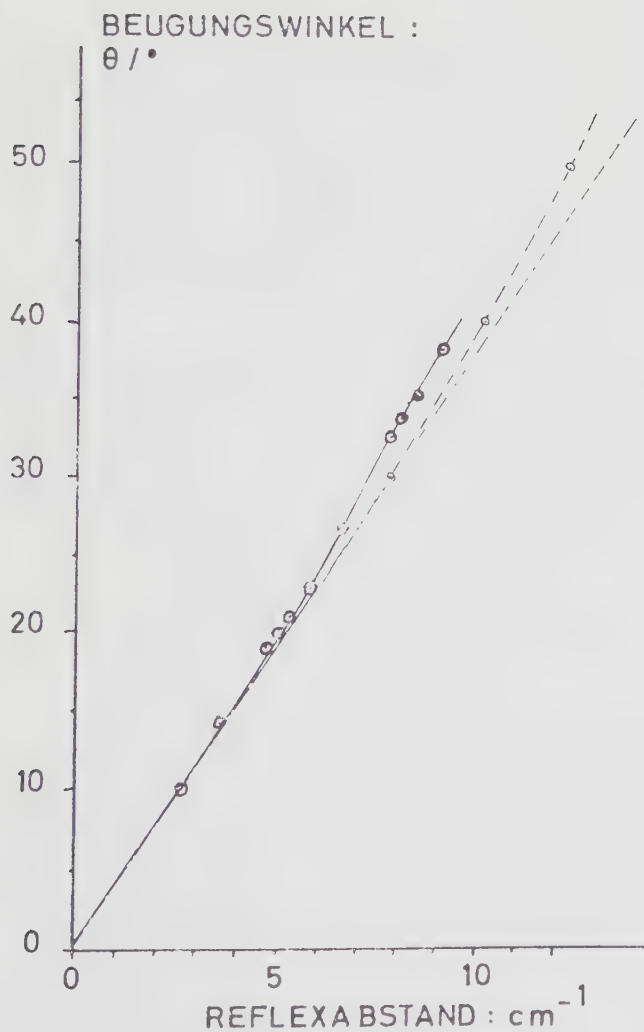


Abb. 13 Beugungswinkel als Funktion des Reflexabstandes auf den Fotos nach Normierung des Leuchtschirmdurchmessers auf 10cm.

——— Eichung mit bekanntem Kristall.
 - - - - - Rechnung entspr. Strahlenoptik.

4.5 Auger Elektronen Spektroskopie (AES) zur Oberflächenanalyse.

Die von einem durch Elektronenstoß angeregten Atom nach einem strahlungslosen Übergang emittierten charakteristischen (76) Augerelektronen (77) werden seit 1968 (L.A.Harris (78)) zur chemischen Analyse von Oberflächen verwendet.

C.C.Chang (79) und N.J.Taylor (80) behandeln in review-Artikeln die Möglichkeiten und Grenzen dieser Technik. Dort finden sich auch Literaturhinweise zu Teilfragen. Quantitative Aspekte werden von F.Meyer et al. (81) behandelt.

Im Zeitpunkt der Planung der Experimente wurden keine industriell gefertigten AE-Spektrometer angeboten, so daß mit den vorhandenen Komponenten der Varian 2-Gitter LEED-Optik ein AE-Spektrometer aufgebaut wurde, welches die Energieverteilung $N(E)$ der Sekundärelektronen und deren Ableitung $dN(E)/dE$ liefert.

4.5.1 Die Konstruktion des Apparates.

Weder waren die Elektronenkanone , deren Versorgungsgerät noch die Gitteroptik für AES geeignet. Die LEED-Kanone war für einen Spannungsbereich bis 500V entworfen. Um aber interessierende Auger-Übergänge bis etwa 800V anzuregen, sind Primärenergien bis 2keV notwendig. Weiterhin liefern die heute üblichen AES-Spezialkanonen minimal etwa 50 μ A Primärstrom, während die vorhandene Varian LEED-Kanone im Mittel lediglich 4 μ A liefert. Damit ist zwar automatisch gesichert, daß die Einflüsse des Elektronenstrahles auf das zu untersuchende Objekt nur ein Zehntel des Betrages ausmachen, der bei käuflichen AES-Systemen zu erwarten ist. Andererseits wird es dadurch notwendig, besondere Sorgfalt auf die Störfreiheit des elektronischen Systems zu verwenden, um ein mindestens vergleichbares Signal-zu-Rausch- Verhältnis bei gleicher Auflösung und Empfindlichkeit zu erhalten. Die skizzierten Anforderungen konnten von dem in Abb. (19) und (20) gezeigten

Aufbau erfüllt werden.

Abweichend von den üblichen Konstruktionen dieser Art ist die Schaltung der Brücke zur Kompensation der kapazitiven Einstreuung auf den Kollektor.

Weiterhin ist die Konstruktion des Versorgungsteils der Elektronenkanone recht abweichend von der Norm. Alle Betriebsspannungen für die einzelnen Elektroden werden in separaten, gut stabilisierten Netzgeräten erzeugt. Da alle diese Netzgeräte auf einem Potential von 2kV liegen, werden diese über einen Trenntransformator versorgt.

Aus diesem wird auch der Heizstrom für die indirekt geheizte Katode gewonnen. Die Stabilität der Heizleistung erwies sich als sehr wesentlich für die Gesamtstabilität der Anlage.

Die nötige Stabilität wurde durch die in Abb. (21) gezeigte Schaltung erreicht. Dabei liegt die Katode als temperaturabhängiger Zweig in einer Brückenschaltung. Durch Veränderung des Stromes durch die Zweige kann der Brückenabgleich vorgenommen werden und so die Temperatur der Katode konstant gehalten werden. Dieser Brückenabgleich erfolgte automatisch durch einen hochstabilen Operationsverstärker als Brückendetektor mit nachgeschalteter Leistungsstufe, die die Spannung an den Brückenzweigen und damit die Temperatur der Katode regelte. Die Abweichungen vom Sollwert blieben kleiner als 10^{-7} .

Im Folgenden sollen die beim Umbau erzielten Eigenschaften des AE-Spektrometers beschrieben werden. Da die Parameter eines Spektrometers sich gegenseitig beeinflussen, ist der hier unter (A) aufgeführte Arbeitspunkt ein Kompromiß, die maximal erreichbaren Werte sind unter (B) aufgeführt.

1) Auflösung: A: $1\frac{1}{2}$; B: 0,5%

2) Nachweisgrenze:

A: Bei einem Primärstrom von $4\mu\text{A}$ kann bei einem Verhältnis $S/N = 2$ 0,05ML Ag nachgewiesen werden.

B: Will man keine so große Rücksicht auf die im Folgenden noch zu erörternde Einwirkung des Primärstrahls

⑦



Abb. 21 Heizung der Katode.

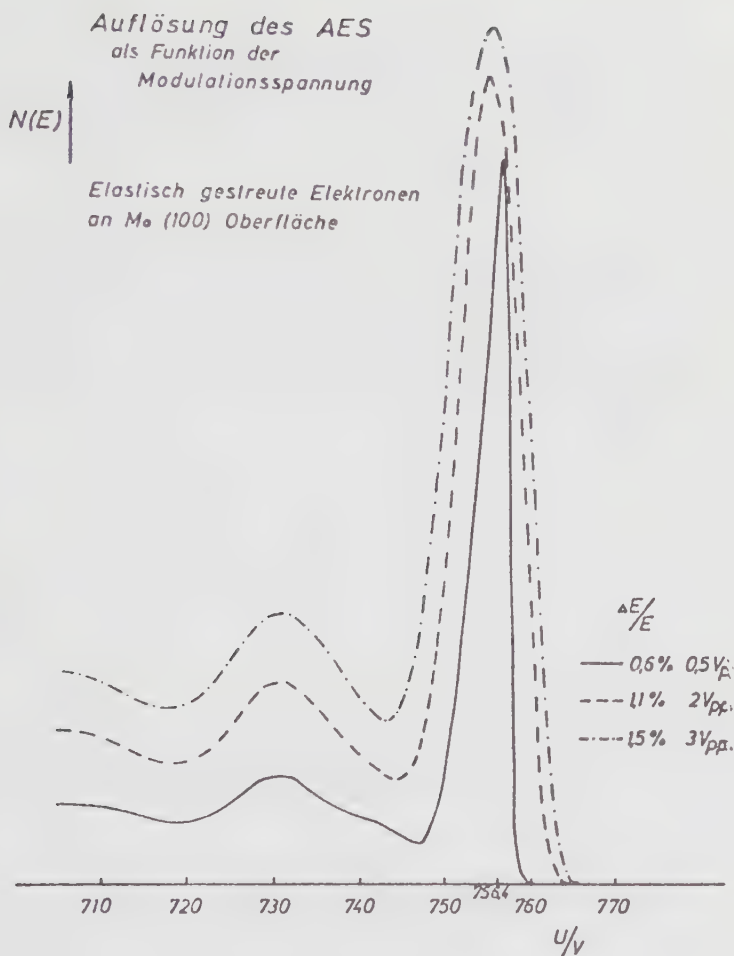


Abb. 22 Auflösung des Auger-Elektronen Spektrometers
als Funktion der Modulationsspannung.

auf das Target nehmen, so kann die Emission um den Faktor zehn gesteigert werden, wobei dann die Nachweisgrenze bei gleichem S/N um den Faktor 10, also bis auf 0,005 ML Ag, gesenkt werden kann.

Die Auflösung wurde aus den Diagrammen für $N(E)$ ermittelt. Dazu wurden Spektren des Primärelektronen-Maximums (Abb.(22)) und der nächsten Plasmaverluste von Molybdän in Abhängigkeit von der Modulationsspannung am Bremsgitter geschrieben und daraus für eine Primärenergie von 750eV die folgenden Auflösungen berechnet:

$U_{\text{mod}} / V_{\text{pp}}$	5	3	2	1	0,5	0,1
$\Delta E/E \quad / \quad \%$	2,4	1,5	1,1	0,7	0,6	0,6
Intensität (rel.)	25	9	4	1	0,25	0,01

Zur Demonstration der erreichten Auflösung und Empfindlichkeit der AES-Apparatur seien einige Feinstrukturen in den Spektren gezeigt:

1. Im Bereich der Sekundärelektronen unter 50 eV in Abb. (23)
2. des C-Augersignals bei 274 eV (24)
3. der Plasmaverluste oberhalb 400 eV (25), (26)

Ein Vergleich der Abb. 25 und 26 macht deutlich, welche Verbesserung der Auflösung von Feinstrukturen möglich werden durch den Übergang von der Energieverteilung $N(E)$ der Elektronen (Abb.(25)) zur Ableitung $dN(E)/dE$ dieser Größe in Abb.(26).

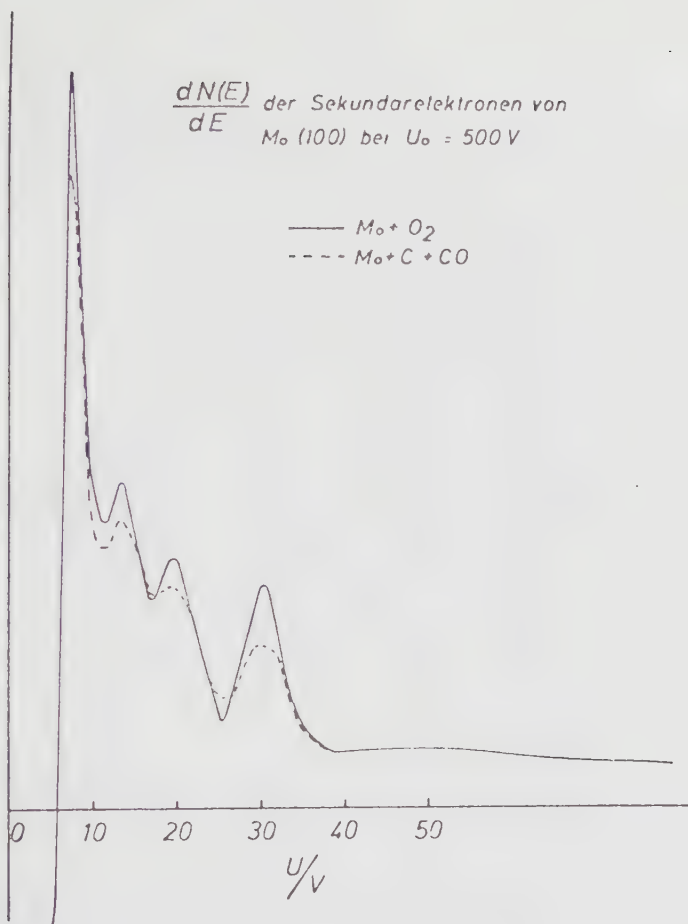


Abb. 23 Sekundärelektronen-Spektrum für $E < 50 \text{ eV}$ als
Ableitung:

$$d N(E) / d E$$

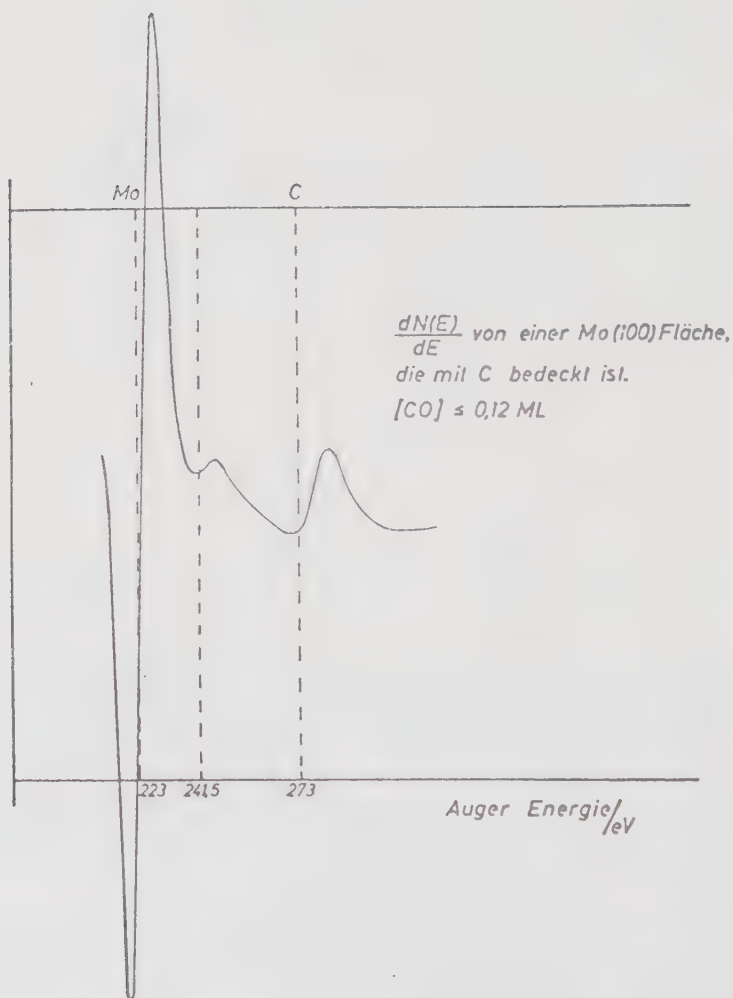


Abb. 24 Auger-Elektronen-Spektrum für Energien um 250 eV in der Form: $dN(E)/dE$.

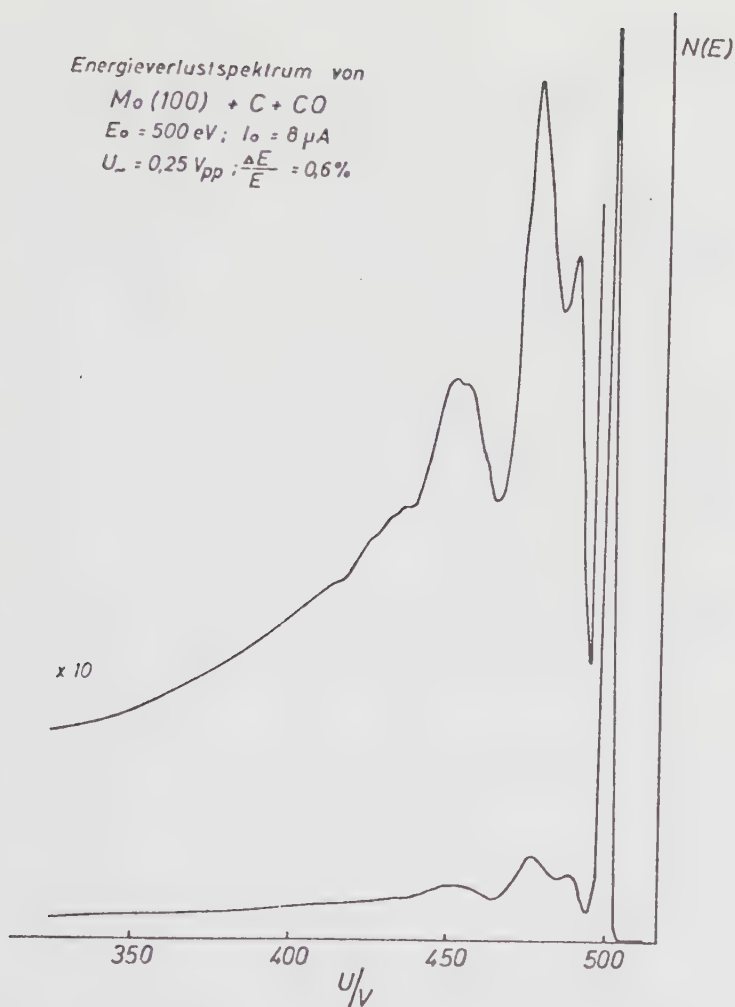


Abb. 25 Elektronenspektrum im Bereich der Plasma-verluste in der Form $N(E)$.

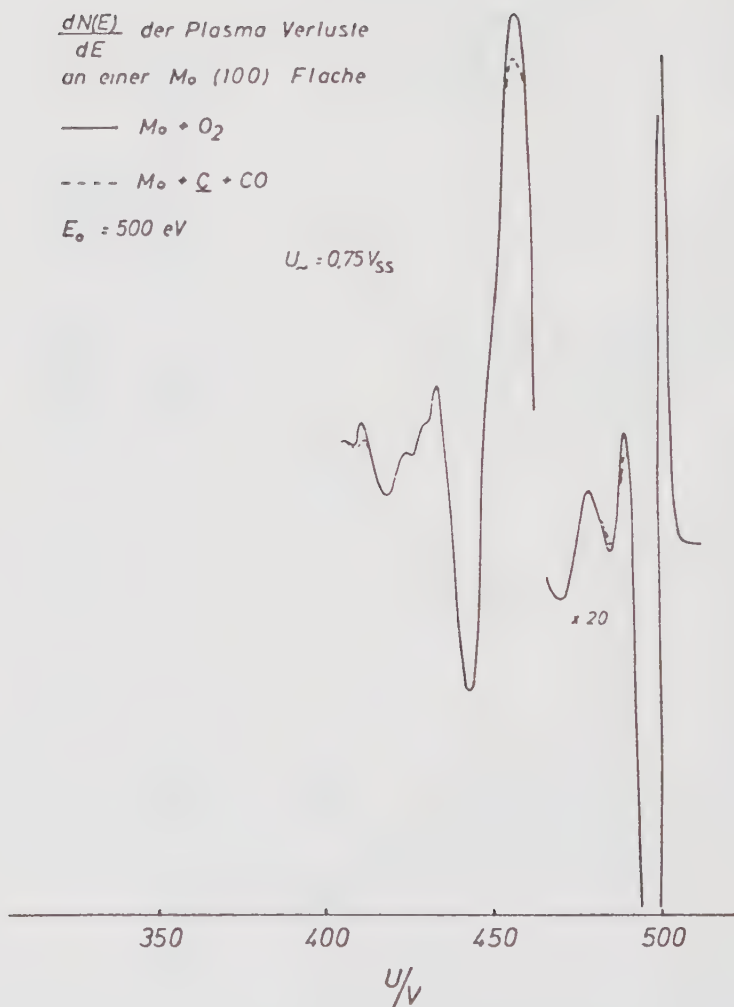


Abb. 26 Gleiches Spektrum wie in Abb.25 jedoch zur
 Demonstration der dabei erreichbaren besseren
 Auflösung als Ableitung $dN(E) / dE$.

4.6 Die Präparation der Mo(100)-Oberfläche.

Die Bearbeitung der Oberfläche des Mo-Kristalles erfolgte mit einer Funkenerosionsmaschine der Firma Metals Research. Für diesen Apparat wird in der feinsten Arbeitsstufe eine Zerstörungstiefe (Beilby-Schicht) von etwa $1\mu\text{m}$ Dicke angegeben.

Untersuchungen von Steinhage (82) zeigen, daß bei so behandelten Kristallen auch nach langem Glühen bei hohen Temperaturen keine Kristallfehler aus dem Inneren an die untersuchte Oberfläche wandern, so daß diese Kristalle in Reflexion (RHEED) gute Einkristall Kikuchi-Diagramme lieferten.

Die Beilby-Schicht wurde wie nach jeder anderen mechanischen Politur durch speziell entwickelte , elektrolytische Verfahren beseitigt, dabei ergaben sich dann spiegelnde Oberflächen.

Um Adsorptionsplätze an Stufen auf der Oberfläche zu vermeiden, wurde ein Verfahren entwickelt, daß durch Kombination von Funkenerosionsmaschine und Röntgenapparatur (Siemens , Kristalloflex II) und der Verwendung von speziell entwickelten Eichverfahren eine kleinere Abweichung der präparierten Oberfläche als fünf Bogenminuten von der idealen Kristallfläche sicherstellte.

Diese Restabweichung würde bedeuten, daß die reale Oberfläche im besten Falle aus Ebenen bestünde, in denen jeweils nach 660 Atomen in einer Ebene eine Stufe in der Höhe eines Atomes folgte.

In diesem Falle ist das Verhältnis von Stellen mit höherer zu denen mit normaler Bindungsenergie gleich 329. Dieser Wert liegt außerhalb der Nachweisempfindlichkeiten für AES und LEED, jedenfalls in den Anfangsstadien des Wachstums.

4.6.1 Reinigungsverfahren und ihre Kontrolle durch AES.

In der Literatur werden unterschiedliche Reinigungsverfahren für die Säuberung der Mo(100)-Oberfläche von Fremdatomen angegeben. Zur Kontrolle der Wirksamkeit dieser Verfahren verwenden die Autoren die folgenden Meßmethoden:

LEED

Austrittsarbeitsmessungen

Desorptions-Massenspektrometrie

AES

Bei LEED- Untersuchungen wird die Oberfläche als sauber angesehen, wenn das Beugungsbild die Struktur der entsprechenden Fläche des Materials zeigt und keine Zusatzreflexe auftreten. Weiterhin wird die Intensität eines Reflexes als Funktion der Primärenergie untersucht, und dann auf Sauberkeit geschlossen, wenn sich bei Fortsetzung der Reinigungsprozedur keine weitere Änderung im Kurvenverlauf ergibt.

Allerdings kann heute noch nicht aus den gemessenen LEED-Intensitäten allein eindeutig der Inhalt einer Elementarzelle an der Oberfläche bestimmt werden. Auch eine Unterscheidung der Herkunft von Zusatzreflexen aus Mehrfachbeugung, Überstruktur auf Grund von Gitterverzerrung des reinen Kristalles an der Grenzfläche oder durch Adsorption von Fremdatomen ist ebenfalls kaum möglich. Auch wenn das Beugungsbild die Reflexe des sauberen Materials zeigt, kann nicht ausgeschlossen werden, daß beispielsweise auf dem Kristall eine geschlossene Monoschicht von Fremdatomen epitaktisch adsorbiert ist. Deshalb werden auch die $I_{k,k}(U)$ -Kurven und die Messungen der Austrittsarbeit vorerst nur zur Relativmessung gegen einen Gleichgewichtszustand verwendet, der sich nach den verschiedenen Reinigungsverfahren ergibt.

Sicherheit, durch Anwendung dieser Kriterien eine saubere Oberfläche zu erhalten, besteht also nicht. Weiterhin ist zu beachten, daß selbst bei gleichem LEED-Beugungsbild - wegen der Möglichkeit der Epitaxie - die Reproduzierbarkeit einer Oberfläche nicht eindeutig nachweisbar ist.

Als einziges der genannten Verfahren scheint uns vorerst die AES Klarheit über die chemische Zusammensetzung der Oberfläche zu geben. Da bisher für dieses Verfahren keine generelle Eichmöglichkeit besteht, ist es uns nur möglich, eine sichere obere Grenze für die Menge einer Verunreinigung anzugeben. Weiter unten wird erläutert, wie diese Grenze erhalten wird. Problemlos ist jedoch auch diese Methode nicht, die Wechselwirkung des Elektronenstrahles mit den Fremdatomen kann zum Zerschneiden der Bindungen in adsorbierten Molekülen und zur Desorption eines Teils oder des gesamten Moleküls führen und wird später im Abschnitt 4.6.6 behandelt.

Im Folgenden werden Verfahren zur Reinigung einer Mo(100)-Oberfläche behandelt:

T.W. Haas et al. (83) geben in einem Katalog der typischen Verunreinigungen an verschiedenen Metalloberflächen für die Mo(100)-Oberfläche an:

Schwefel, Kohlenstoff und Sauerstoff.

Die von uns ausgeführten empfindlichen Messungen bestätigen diesen Befund, daher werden wir uns im Weiteren auf diese Elemente beschränken.

4.6.2 Schwefel.

Der Schwefel diffundiert bei Temperaturen oberhalb von 950°C aus dem Inneren des Kristalles an die Oberfläche und sammelt sich dort an (Segregation). Bei höherer Temperatur (ca 1200°C) desorbiert dieser Schwefel dann von der Oberfläche. Heizt man den Kristall also lange genug, so kann erreicht werden, daß das Kristallvolumen an Schwefel verarmt und während weiterem Tempern keine weitere Segregation beobachtbar ist. Dieses Verhalten wurde von T.W. Haas et al. (84,85) und von R.M. Lambert et al. (86) berichtet und konnte von uns bestätigt werden.

4.6.3 Kohlenstoff, Kohlenmonoxid.

Über die Entfernung des Kohlenstoffs von der Mo(100)-Fläche sind die Veröffentlichungen vielfältiger:

Hayek u. Parnsworth (87) kommen auf Grund von LEED-Untersuchungen der geschilderten Art zu dem Schluß: Es genüge, den Kristall zur Säuberung längere Zeit auf 1300°C zu heizen.

Kan u. Feuerstein (88) stellten fest, daß sich nach Heizen des Mo-Kristalles auf 1360°C über längere Zeit das LEED-Bild einer sauberen Oberfläche ergibt. Da aber nach dieser Reinigungsmethode bei Sauerstoff-Desorptionsexperimenten keine reproduzierbaren Verhältnisse zu erreichen waren, schlossen sie auf eine Rest-Kontamination und erhielten dann nach jeweils mehrstündigem Glühen in O_2 ($T=700^{\circ}\text{C}$, $p=10^{-6}\text{Torr}$) und anschließend kurzem Heizen auf 1360°C zwar keine Änderung im LEED-Bild, aber eine Reproduzierbarkeit bei den O_2 -Experimenten und schlossen daraus auf Sauberkeit.

Dooley u. Haas (85) stellten bei mehreren Kristallen fest, daß einige schon durch Heizen auf 1300°C im UHV zu säubern waren, während es sich bei einem der Exemplare als nötig erwies, den Kristall in O_2 zu glühen, um die Kontamination zu entfernen. Die Kontrolle erfolgte auch hier mit LEED.

Ein weiteres Reinigungsverfahren gibt Matthews (89) an, der $10'$ im UHV bis 1800°C heizt und dann aus der Konstanz der Austrittsarbeit bei weiterem Glühen auf Sauberkeit schließt.

Diese Vielfalt der Meinungen bewog uns, mittels AES diese Verfahren zu kontrollieren. Dazu war es nötig, zunächst eine Abschätzung über die Empfindlichkeit des AE-Spektrometers zu gewinnen:

Einem Mo-Kristall, der kein C-Augersignal zeigte, wurde aus dem Restgas der Apparatur bei einem Druck von 10^{-9}Torr und Zimmertemperatur CO in bekannten Dosen angeboten und das Wachstum des C-Signales verfolgt. Aus Radio-Tracer-Experimenten von L.D. Matthews (89) ist bekannt, daß unter diesen Bedingungen $7,2\text{L}$ CO notwendig sind um eine ML CO zu adsorbieren und so kann dann die maximal auf der Oberfläche befindliche

CO-Menge abgeschätzt werden und die Nachweisgrenze zu 0,025ML Kohlenstoff bestimmt werden. Mit dieser Empfindlichkeit des Nachweises konnten die folgenden Aussagen getroffen werden:

4.6.4 Säuberung des Kristalles von Kohlenstoff.

Kohlenstoff, der durch Diffusion aus dem Volumen an die Oberfläche gelangt, kann nicht durch Heizen (bis 1600°C) von der Oberfläche entfernt werden. Wird jedoch der Kristall 30' bei einem Partialdruck von 10^{-6} Torr O_2 auf eine Temperatur von 800°C erhitzt, so kann nach Abpumpen des O_2 durch kurzes Heizen auf 1200°C der Kohlenstoff entfernt werden. Eine mehrmalige Wiederholung dieser Prozedur (10x) hatte zur Folge, daß die Randschichten des Kristalles an C verarmten.

Auch das folgende kontinuierliche Verfahren hat sich besonders in Fällen starker C-Konzentrationen bewährt.

Die Segregation des C ist schon bei 1100°C nachweisbar durch AES. Andererseits kann bei dieser Temperatur auch schon die Desorption von CO nachgewiesen werden.

Durch Glühen des Kristalles in O_2 ($p = 5 \cdot 10^{-6}$ Torr) bei Temperaturen von 1100°C - 1200°C über einen Zeitraum von 12h können so auch stärker kohlenstoffhaltige Molybdänkristalle an C verarmt werden, so daß im weiteren Verlauf der Experimente beim Aufheizen des Kristalles auf 1600°C keine weitere Segregation nachweisbar war.

4.6.5 Säuberung des Kristalles von adsorbiertem CO.

Der Kohlenstoff kann durch Heizen bis 1300°C sicher entfernt werden, wobei jedoch der Sauerstoff auf der Oberfläche bleibt. (Abb. (27)) Um den Sauerstoff auch noch zu entfernen, muß bis auf 1650°C geheizt werden. Ein nach fünf-minütigem Glühen geschriebenes Auger-Spektrum (Abb.(28)) zeigt dann keine Verunreinigung mehr im Rahmen der geschilderten Meßgenauigkeit. Das in Abb. (28) unten gezeigte AE-Spektrum entspricht

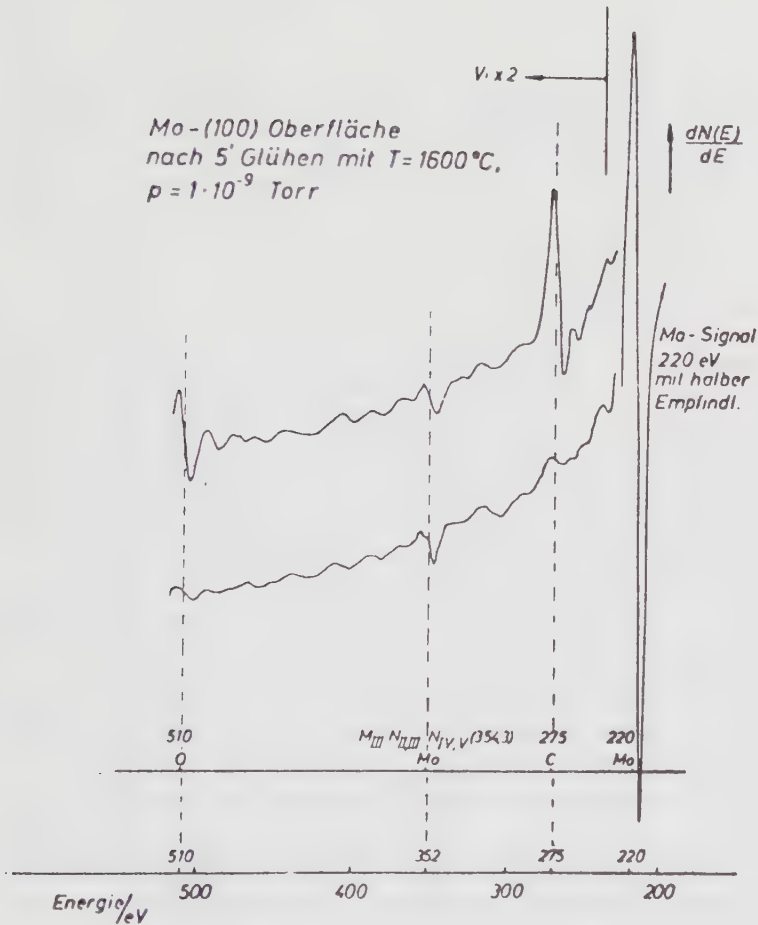


Abb. 28 CO-Desorption von der Mo-(100)-Fläche durch Heizen auf 1600°C .

Oben : Bedeckung vor der Behandlung : 0,52 ML CO.

Unten : 3 Minuten nach Behandlung : O- und C-Signal stark verringert.

Aber: 3 Minuten Meßzeit bedeutet, daß nach der Behandlung schon wieder $0,025 \text{ ML CO} \approx 2.5 \cdot 10^{13}$ Moleküle $/\text{cm}^2$ adsorbiert sind.

also einer sauberen Molybdän-(100)-Oberfläche mit einer Restbedeckung von höchstens 0,025 ML CO.

4.6.6 Der Einfluß des Elektronenstrahles auf die CO-Adsorption.

Die Desorption durch Elektronenstoß ist seit längerem bekannt und im Überblick von T.E. Madey u. J.T. Yates Jr. (91) mit einem Verzeichnis der untersuchten Systeme dargestellt. K. Hayek et al. (87) berichten, daß bei einem CO-Partialdruck unterhalb von 10^{-8} Torr auf eine geglühte Mo-(100)-Oberfläche nur eine und bei höheren Drucken höchstens noch eine, aber weniger fest gebundene Monoschicht CO aufwächst. Abbildung (29) zeigt die Intensitäten von Mo, C und O Auger-Signalen bei der Adsorption von CO unter dem Einfluß des Elektronenstrahles (ca $5 \mu\text{A}/\text{mm}^2$). Dabei nimmt die Höhe des Kohlenstoffsignals über sehr lange Zeiten zu (Wachstumsrate proportional zu Restgasdruck und Intensität), wobei das Sauerstoff-Signal bis zu einer gewissen Höhe proportional zum Kohlenstoff zunimmt, ein Maximum erreicht und schließlich verschwindet. Da gleichzeitig mit dem Verschwinden des O-Signales auch die Maxima der Molybdänunterlage sehr stark zurückgehen, muß aus den Beobachtungen geschlossen werden: Unter dem Einfluß des Elektronenstrahles wird aus dem Restgas adsorbiertes CO an der Oberfläche gespalten. Der Sauerstoff desorbiert ins Vakuum und auf dem zurückbleibenden C kann neues CO adsorbieren unter Wiederholung des Vorganges. Die Sauerstoffkonzentration an der Oberfläche steigt also nicht wesentlich über die Konzentration entsprechend einer Monoschicht an und die Abnahme des Augersignales vom Mo kann durch Zudecken mit Kohlenstoff erklärt werden. Dieser Wachstumsprozeß führt bis zu sichtbaren Schichtdicken,

was in einem Parallelversuch mit höherem Druck ($p=5 \times 10^{-9}$ Torr) und etwa $100 \mu\text{A}$ Primärstrom gezeigt werden konnte.

In jedem Falle kann dieser, auf einer CO-Adsorptionsschicht gewachsene Kohlenstoff leicht durch Heizen auf 1300°C entfernt werden.

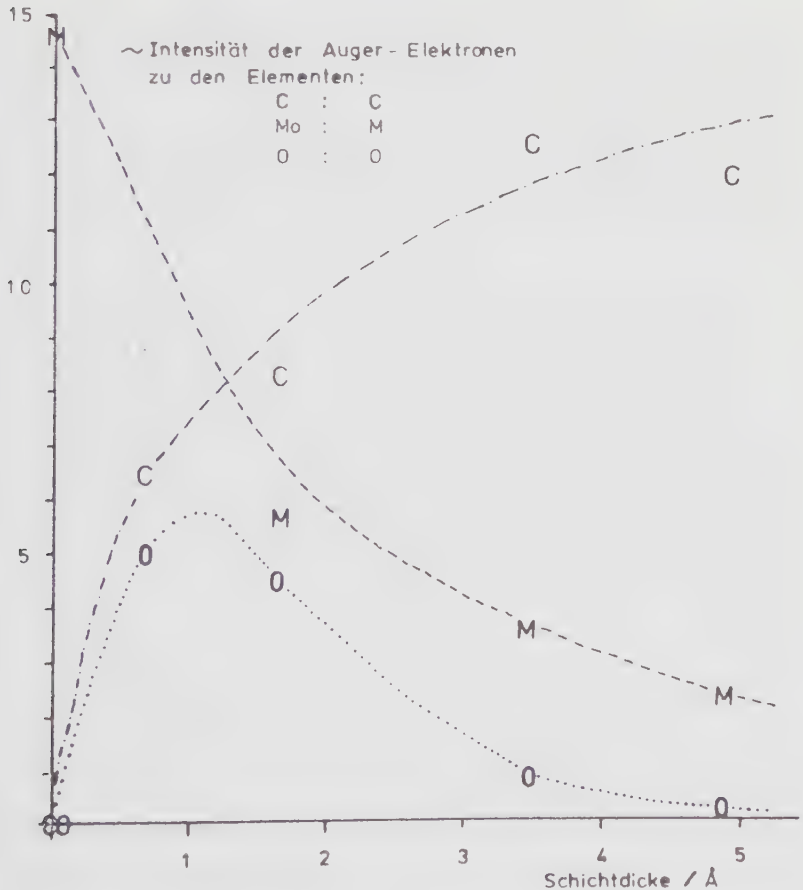


Abb. 29 Wachstum von Kohleschichten aus dem CO-Angebot des Restgases ($p \sim 10^{-9}$ Torr) bei Beschuß der Mo-(100)-Oberfläche mit Elektronen ($5 \mu\text{A}/\text{mm}^2$).

5. Durchführung der Experimente.

5.1 Allgemeines.

Bei den Unterlagentemperaturen

30°C , 50°C , 100°C , 150°C , 300°C

wurden Ag-Schichten auf die Molybdän-(100)-Oberfläche bei einer Aufdampftrate von 0,32 ML/min aufgedampft bis zu variablen Schichtdicken.

Für jede Schichtdicke wurde ein Experiment durchgeführt. Dieses zeitraubende Verfahren wurde in Kauf genommen, um die folgenden Störeffekte von vornherein auszuschalten:

1. Kontamination durch Restgas und den Elektronenstrahl in der Zeit, die zur Untersuchung mit LEED und AES benötigt wird.
2. Tempervorgänge, Diffusion während der Untersuchungen bei einer Zwischendicke.

Dafür muß dann in Kauf genommen werden, daß jedesmal auf eine "andere" gereinigte Unterlage aufgedampft wird und die Streuung der Experimente etwas größer ist als bei einem fortlaufenden Aufdampfexperiment.

Im Verlauf der Untersuchungen wurden drei verschiedene, nach dem gleichen, oben dargestellten Verfahren präparierte Mo-(100) Einkristalle verwendet. Die an diesen gewonnenen Ergebnisse unterscheiden sich im Rahmen dieser Messungen nicht voneinander.

Da die Keimbildung empfindlich gegen geringe Konzentrationen von Fehlern auf der Oberfläche ist, scheint die Güte der durch die Präparationsmethode erzeugten Oberflächen bestätigt.

5.2 Ablauf eines Experimentes.

Ein typisches Wachstumsexperiment wurde nach dem folgenden Schema durchgeführt:

1. Reinigung des Kristalles : 5' Glühen auf 1600°C
2. Kontrolle der Reinigung durch AES
3. Einstellen der Unterlagentemperatur
4. Einstellen der Ag-Dampfstrahldichte
5. Letzte Reinigung: 5'' Glühen auf 1600°C
6. Einstellen der Unterlagentemperatur
7. Beginn des Aufdampfens : 30'' nach letzter Reinigung
8. Ende des Aufdampfens : Abkühlen des Ag-Aufdampfofens und des Mo-Kristalles
9. Messung : AES-Spektrum
10. Messung : LEISD-Aufnahmen.

Durch dieses Verfahren konnte sichergestellt werden, daß zum Beginn des Aufdampfens die Fremdbedeckung θ_o , die sich aus dem Druck $p \leq 10^{-9}$ Torr und dem für eine ML CO notwendigen Angebot von 7.2L (Matthews (89)) ergibt, unter dem Wert

$$\theta_o \leq 4.2 \times 10^{-3} \text{ ML CO}$$

lag.

6. Auswertung der Messungen, experimentelle Ergebnisse.

6.1 Vorbemerkungen zur Auger Elektronen Spektroskopie.

Die Apparatur liefert die AE-Signale in der Form:

$$d N(E) / d E$$

Dabei ist $N(E)$ die Zahl der Elektronen im Energieintervall um E .

Über die Vorteile dieser Signalverarbeitung findet man Literatur bei C.Chang (79) und N.J. Taylor (80) .

Es wurden nicht in jedem Experiment die gesamten Spektren abgefahren, sondern lediglich die aus den Vorversuchen als interessant bekannten Teilstücke um die folgenden Energien:

Mo :	188 eV , 220 eV
Ag :	355 eV
C :	268 eV
O :	497 eV , 516 eV.

Die Auswertung erfolgte so, daß nach Abzug des Untergrundes (Mittelwert in $dN(E)/dE$) die Linienhöhen in cm_{pp} gemessen wurden.

Um die einzelnen Messungen miteinander vergleichbar zu machen, wurden diese normiert nach der Höhe des 188eV Mo Signals für die saubere Molybdänoberfläche, das ja unter Punkt 2 der in Abschnitt 5 beschriebenen Prozedur mitgemessen wurde.

Das Verfahren erwies sich als nützlich, um den Einfluss apparativer Veränderungen auszuschalten.

In Abbildung (30a) u. (30b) sind die AES-Ergebnisse der Aufdampfreihen bei verschiedener Temperatur und konstanter Aufdampftrate :

$$R = 0,32 \text{ ML /min}$$

dargestellt. Auf diese wird in der weiteren Diskussion Bezug genommen.

6.2 Ergebnisse zum Wachstum von Ag auf Mo-(100) im Schichtdickenbereich unterhalb einer Monoschicht.

Die Abbildungen (30a) u. (30b) zeigen, daß die Anfangssteigung der AES-Wachstumskurven bis zum Angebot von 1ML für die untersuchten Temperaturen ($30^{\circ}\text{C} \leq T \leq 300^{\circ}\text{C}$) gleich ist.

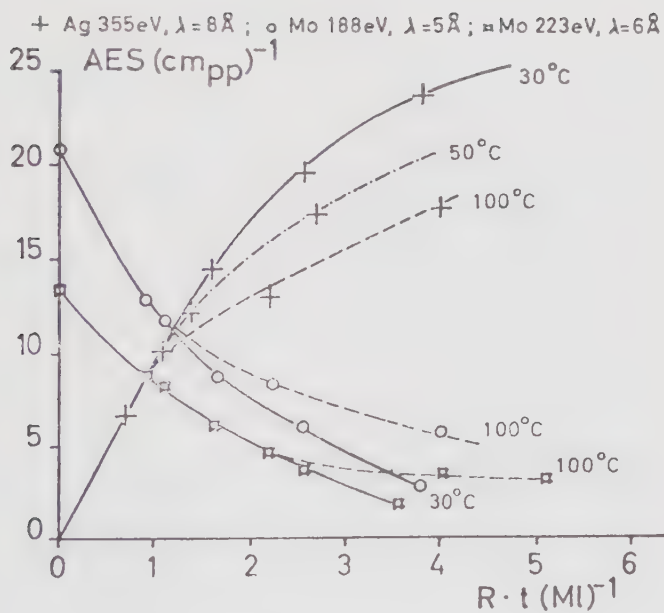


Abb. 3Ca Auger-Elektronen Intensitäten als Funktion der aufgedampften Silbermenge.
 $30^{\circ}\text{C} \leq T_u \leq 100^{\circ}\text{C}.$

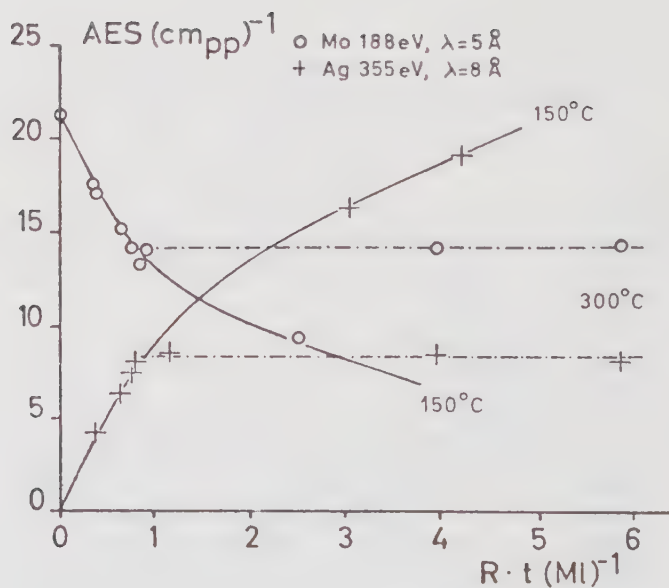


Abb. 30b Auger-Elektronen Intensitäten als Funktion der aufgedampften Silbermenge.

$$150^{\circ}\text{C} \leq T_u \leq 300^{\circ}\text{C}$$

Es ist bekannt (92), daß der Kondensationskoeffizient für Ag auf Mo bis zu Temperaturen von 700°C gleich eins ist. Zusammen mit dem linearen Anstieg der AES-Intensitäten bis zum Angebot von 1ML läßt dies den Schluß zu, daß im untersuchten Temperaturbereich die erste Silberschicht 2-dimensional aufwächst.

Aussagen über die Struktur dieser Schicht ergeben die LEED-Untersuchungen. Die Abbildung (31) zeigt Beugungsbilder bei einer Strahlspannung $U=142\text{ V}$, verschiedenen Schichtdicken aber konstanter Unterlagentemperatur von 30°C . Die bei der Schichtdicke 0,2ML noch sichtbaren Reflexe der Mo(100) Unterlage verschwinden bei Bedeckungen ab einer ML. Daraus ist zu schließen, daß bei $T_u=30^{\circ}\text{C}$ Unterlagentemperatur die erste Silberschicht UNGEORDNET aufwächst.

Bei höheren Temperaturen zeigten die LEED-Untersuchungen eine andere Struktur für die erste Ag-Schicht. Die Abbildung (32) zeigt Beugungsbilder, die bei einer Strahlspannung von 73 V und einer Unterlagentemperatur von 100°C während des Wachstums aufgenommen wurden. Zu sehen ist, daß die Reflexe der Mo-Unterlage unverändert sichtbar bleiben, wenn man von leichten Veränderungen des Untergrundes absieht. Dieses Verhalten ist typisch für die Temperaturen oberhalb von 30°C .

Da aus den AES-Messungen bekannt ist, daß die erste Ag-Schicht zweidimensional wächst und man aus den LEED-Bildern bei 30°C weiß, wie eine ungeordnete Schicht im LEED-Bild aussieht, bleibt nur der Schluß, daß die Ag-Schicht bei $T_u \geq 50^{\circ}\text{C}$ geordnet wächst.

Die Periodizität des Oberflächennetzes dieser Schicht muß dann die gleiche sein wie die der Mo-Unterlage, da keine Zusatzreflexe auftreten in diesem Schichtdickenbereich. In diesem Fall von Pseudomorphie des Ag interessiert natürlich die Verzerrung des Ag.

Aus den Strukturen von Silber und Molybdän

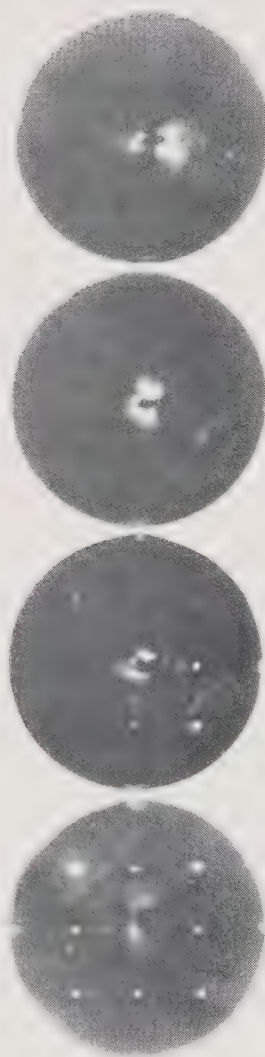
$$\text{Ag} : \text{fcc} \quad , \quad a_{\text{Ag}} = 4,0778 \text{ \AA}$$

$$\text{Mo} : \text{bcc} \quad , \quad a_{\text{Mo}} = 3,141 \text{ \AA}$$

geht hervor, daß der normale Abstand zweier Ag-Atome im

LEED: Wachstum von Ag auf Mo(100)

$U = 142 \text{ V}$



$\frac{R \cdot t}{ML} : 0.2$

0.75

0.95

2.25

$R = 0.3 \text{ ML}(\text{min})^{-1}$

$T_u = 30^\circ \text{C}$

Abb. 31 LEED-Aufnahmen vom Wachstum bei $T_u = 30^\circ \text{C}$.

Ag- fcc -Gitter $1/2 a_{\text{Ag}(110)} = 2,883 \text{ \AA}$ um 8,9%
gedehnt sein muß, damit - wie durch LEED bestätigt - in der
ersten Silberschicht jedes Atom auf einem Platz des Mo-Gitters
sein kann.

Zusammenfassung der Ergebnisse für die erste Monoschicht Ag:

Unterlagentemperatur $T_u \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	Wachstumsform	Struktur
30	2-dim	ungeordnet
50, 100 ,150, 300	2-dim	Pseudomorphie mit Mo-(100)-Fläche

6.3 Wachstum von Ag auf Mo(100) im Schichtdickenbereich oberhalb von einer Monoschicht.

Zunächst soll das Wachstum bei $T_u=30^\circ\text{C}$ untersucht werden, da
es schon in der ersten Monoschicht ein abweichendes Verhalten
zeigte.

In diesem Falle zeigen die in Abb.(29)dargestellten AE-Intensi-
täten einen exponentiellen Anstieg entsprechend schichtweisem
Wachstum und der in Abb. (11) gezeigten Elektronenreichweiten
($\lambda=8\text{\AA}$ für 355eV Ag-Linien). Dieser Befund wird durch die
Beugungsbilder der Abbildung (31). bestätigt.

Bei der Unterlagentemperatur $T_u=30^\circ\text{C}$ wächst Ag also ungeordnet
und schichtweise bis zu hohen Schichtdicken.

Für höhere Temperaturen zeigen die in den Abbildungen (30a)u.(30b)
dargestellten AE-Intensitäten ein temperaturabhängiges Ver-
halten oberhalb von 1ML Schichtdicke.

LEED: Wachstum von Ag auf Mo(100)

$U = 73 \text{ V}$

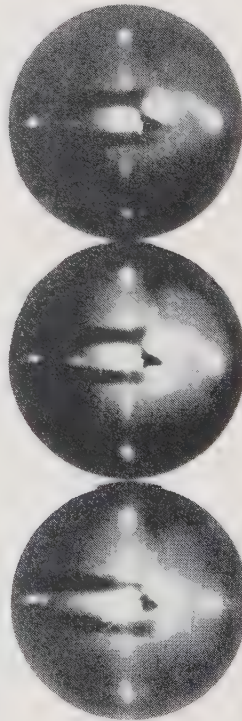


$\frac{R \cdot t}{ML} : 0.7$

1.05

1.4

6.8



$\frac{R \cdot t}{ML} : 11.0$

42.6

55.0

$R = 0.3 \text{ ML}(\text{min})^{-1}$

$T_u = 100^\circ\text{C}$

Abb. 32 LEED-Aufnahmen vom Wachstum bei $T_u = 100^\circ\text{C}$.

Die AES-Intensitäten des Silbers liegen unterhalb derjenigen für schichtweises Wachstum erwarteten und diejenigen vom Molybdän oberhalb dieser Kurve ($T_u = 30^\circ\text{C}$).

Die Abweichungen sind um so größer, je höher die Temperatur T_u ist. Bei der Temperatur 300°C findet man oberhalb von einer Monoschicht Silber keinerlei Veränderung der Mo- und der Ag-Intensitäten. Da wie oben erwähnt in diesem Temperaturbereich der Kondensationskoeffizient eins ist (92), muß für die Abweichung der Intensitäten von dem Exponentialgesetz Inselbildung als Erklärung dienen. Denn dabei geht wegen der durch die geringen Elektronenreichweiten besonders wirk-samen Abschattung Intensität verloren.

Im allgemeinen besteht in diesem Fall keine Eichmöglichkeit zwischen Zahl der aufgedampften Atome und AE-Intensitäten.

Es bleibt zu untersuchen, ob die Annahme der Inselbildung durch die LEED-Untersuchungen bestätigt werden kann.

6.3.1 LEED-Untersuchungen zum Wachstum des Silbers in Inselform.

LEED-Beugungsbilder, die für das Wachstum bei Temperaturen

$$T_u = 50^\circ\text{C}, 100^\circ\text{C} \text{ und } 150^\circ\text{C}$$

typisch sind, zeigt die Abb. (32). Im Gegensatz zu den Messungen bei $T_u = 30^\circ\text{C}$ steigt hier der Untergrund zwischen den Reflexen des Mo(100) nicht so stark an und außerdem treten ab Schichtdicken von 3ML Zusatzreflexe auf.

Die Abb. (33) zeigt diese Reflexe für mehrere, dicht zusammen-liegende Energien bei konstanter Schichtdicke. Das dort zu er-kennende gegenläufige Verhalten zu den Mo-(100)-Reflexen bei Spannungsänderung deutet auf Facetten, deren Form und Orien-tierung mittels der in Abb. (34) gezeigten Ewald'schen Kon-struktion bestimmt wurden nach dem oben beschriebenen Ver-fahren (4.4.1.2). Bei diesen Temperaturen wachsen demnach Ag-Inseln mit freien (111)-Flächen deren Grundfläche so angeord-net ist, daß die $\langle 110 \rangle$ -Richtung des Ag parallel zur $\langle 100 \rangle$ -Rich-tung des Molybdäneinkristalles ist.

LEED : Wachstum von Ag auf Mo(100)

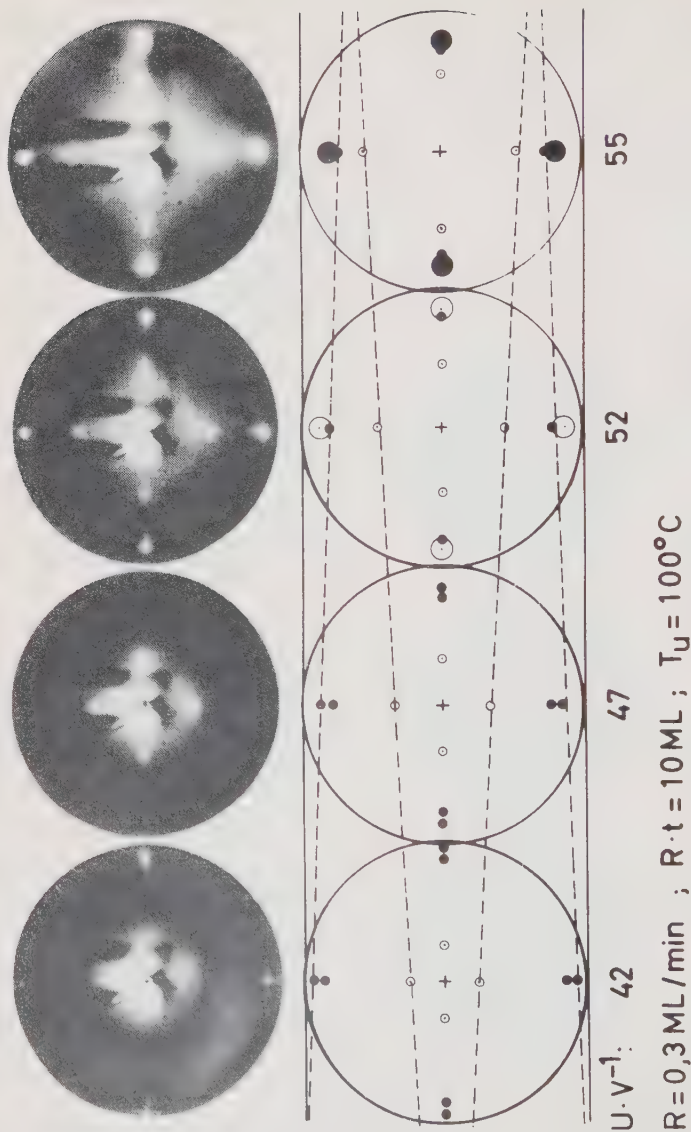
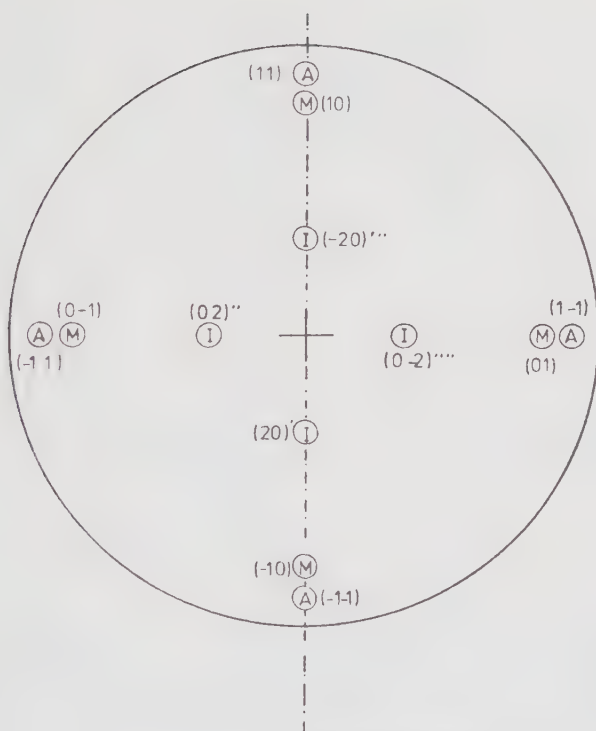


Abb. 33 LEED-Aufnahmen vom Wachstum bei $T_u = 100^\circ\text{C}$ und einem Ag-Angebot von 10ML. Die Indizierung der Reflexe wurde in Abb.33a durchgeführt. Dazu wurde die EWALD-Konstruktion der Abb. 34 verwendet.



Schnitt, entspr. Abb. 34

- Ⓘ : Inseloberflächen [Ag-(111)] bilden vier gegeneinander gekippte Streukörper.
- Ⓜ : Mo-(100) als Streukörper.
- Ⓐ : Massives Ag aus dem Inselvolumen;
Ag-(110) // Mo-(100).

Abb. 33a Indizierung der in Abb.33 gezeigten LEED-Reflexe bei Inselwachstum. Die Indizierung erfolgte mittels der in Abb.34 gezeigten EWALD-Konstruktion.

EWALD - Konstruktion für Ag-Pyramiden auf Mo 100 Fläche

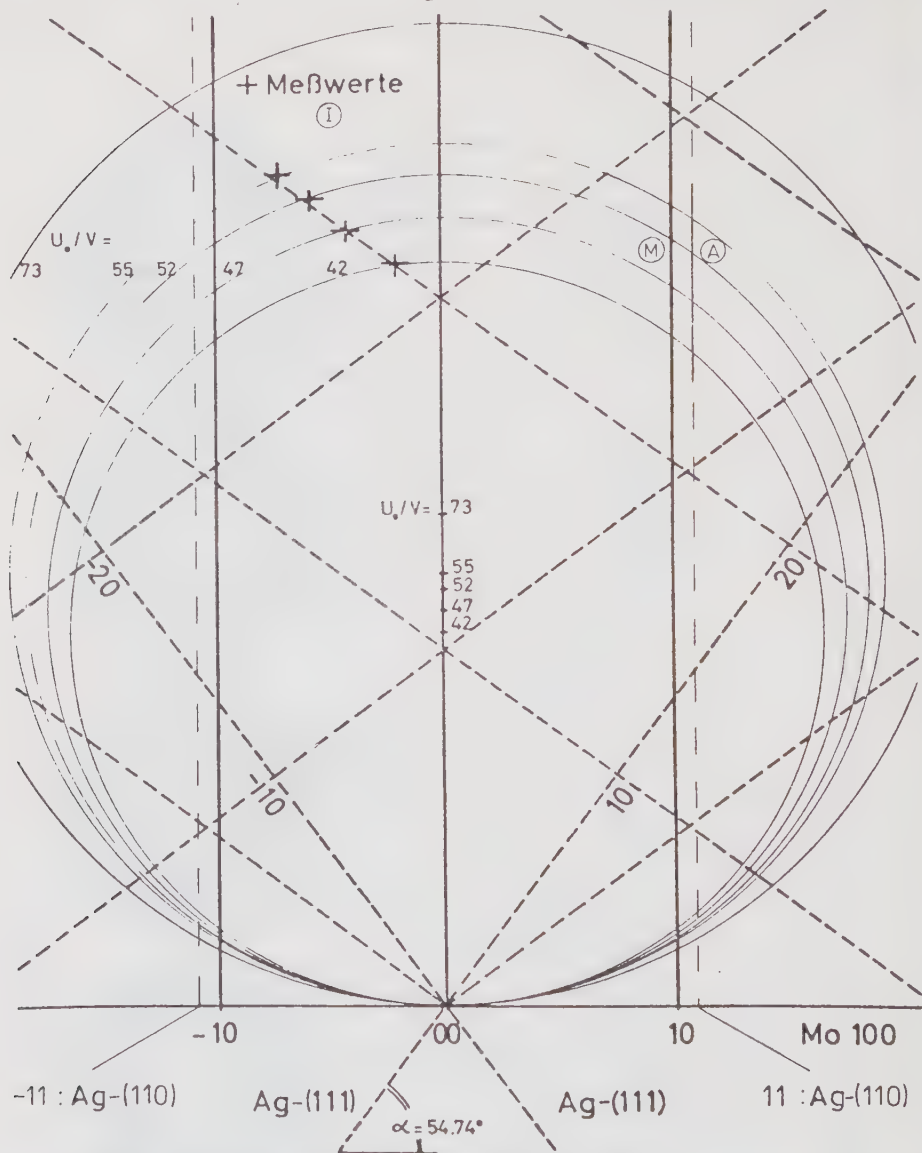


Abb.34 Rez. Gitter zu den LEED-Reflexen in Abb.33 entlang dem in Abb.33a gezeigten Schnitt. —: Mo-(100) ;Reflexe: (M)
 ---: Durch Anpassung an Meßwerte ① ergibt sich ein rez. Gitter mit Ag-(111)-Netz und Neigung von $54,7^\circ$ gegen Mo-(100).
 - - : Ag-(110)-Netz aus dem Volumen der Inseln mit 8,9% Misfit gegen die Mo-(100)-Oberfläche. (Reflexe: (A))

Das Wachstum des Silbers in Inselnform ist damit nachgewiesen. Zu klären bleibt, ob sich die Pseudomorphie der ersten Monoschicht Ag in die Inseln fortsetzt, oder ob diese die normale Struktur des massiven Silbers haben. Genauere Betrachtung der Abb.(33) ergibt, daß bei dieser Schichtdicke von 10ML unmittelbar neben den Mo-(10) Reflexen Zusatzreflexe auftreten, die wegen des geringen Abstandes nur bei Spannungen unter 50 V aufgelöst werden können. Diese Reflexe sind eindeutig dem Abstand benachbarter Ag-Atome im massiven Silber zuzuordnen. Durch Ausmessen der Reflexe erhält man:

$$\overline{1/2 a_{\text{Ag}(110)}} = 2.90 \pm 0.02 \text{ \AA}$$

Innerhalb des Fehlers liegt der Wert den man aus den Strukturdaten des massiven Silbers erhält:

$$1/2 a_{\text{Ag}(110)} = 2.88 \text{ \AA}$$

In den Ag-Inseln liegt die $\langle 110 \rangle$ -Ag Richtung also parallel zur $\langle 100 \rangle$ -Richtung der Molybdän-Unterlage. Die Schnittlinien der (111)-Ag Flächen mit der (100)-Mo-Oberfläche sind dann parallel den $\langle 110 \rangle$ -Ag Richtungen und damit in Richtung der Molybdän- $\langle 100 \rangle$ -Richtung. Dies ist in Übereinstimmung mit den Laufrichtungen der Facetten-Reflexe in Abb.(33). Die sich aus diesen Überlegungen ergebende Geometrie einer Ag-Insel zeigt Abb.(35).

Bei der Unterlagentemperatur

$$T_u = 300^\circ\text{C}$$

trat bei Schichtdicken oberhalb einer Monoschicht Ag keine Änderung in den Auger-Intensitäten auf; die Abb.(36) zeigt, daß auch die Beugungsbilder keine Veränderungen in den Reflexen zeigen bis zu hohen Schichtdicken. Inseln aus Ag sind also bei $T_u=300^\circ\text{C}$ mittels AES und LEED direkt nicht nachweisbar, obwohl der Kondensationskoeffizient eins ist (92).

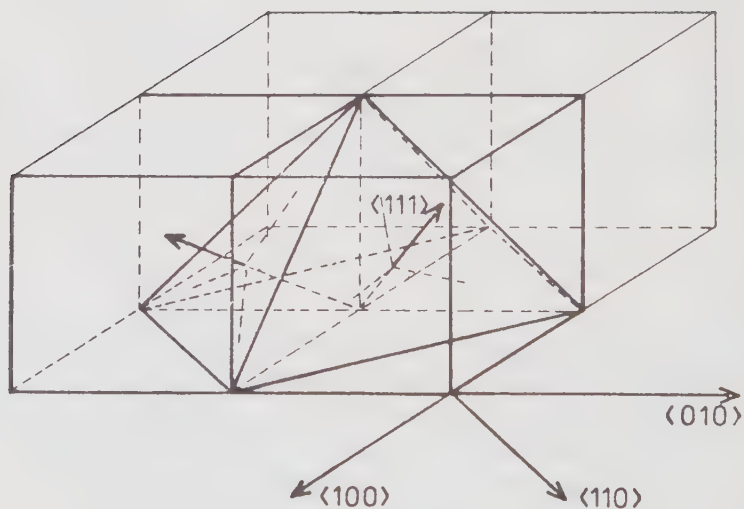


Abb. 35 Geometrie der Ag-Inseln.

Die eingezeichnete Ag- $\langle 110 \rangle$ -Richtung ist parallel zur Mo- $\langle 100 \rangle$ -Richtung. Die Schnittlinie der Ag- $\langle 111 \rangle$ -Fläche mit der Mo- $\langle 100 \rangle$ -Fläche ist senkrecht zur Mo- $\langle 100 \rangle$ -Richtung. Die Wanderung der Reflexe bei Spannungsänderung erfolgt ebenfalls in Mo- $\langle 100 \rangle$ -Richtung.

6.3.2 Auswertung der LEED-Intensitäten im Falle der Inselbildung.

Im Folgenden soll eine Beziehung zwischen AE-Intensitäten und der Menge des aufgedampften Silbers aufgestellt werden. Dazu wird ein Modell über die Verteilung des Ag auf der Oberfläche benötigt, bei dem die folgende Teilfrage durch Untersuchungen der LEED-Intensitäten geklärt werden soll:

Findet das Wachstum der Inseln direkt auf der Mo-(100)-Oberfläche oder auf der ersten Silber Pseudomorphieschicht statt?

Zum Nachweis der Pseudomorphie war benutzt worden, daß die LEED-Reflexe der ersten Ag-Schicht in ihrer Lage nicht von denen der Molybdän-(100)-Fläche zu unterscheiden waren. Da Ag und Molybdän ein sehr ähnliches Streuverhalten gegenüber Elektronen zeigen, ist eine Unterscheidung der beiden in Frage kommenden Oberflächen nur dadurch möglich, daß der Abstand der Netzebenen senkrecht zur Oberfläche durch die Bildung der ersten Silberschicht verändert wird.

Dazu wird das in Abschnitt 4.4.1.3.3 beschriebene Verfahren verwendet und der Quotient

$$C_{\text{Mo}}(U)$$

für die saubere Mo(100)-Oberfläche bestimmt.

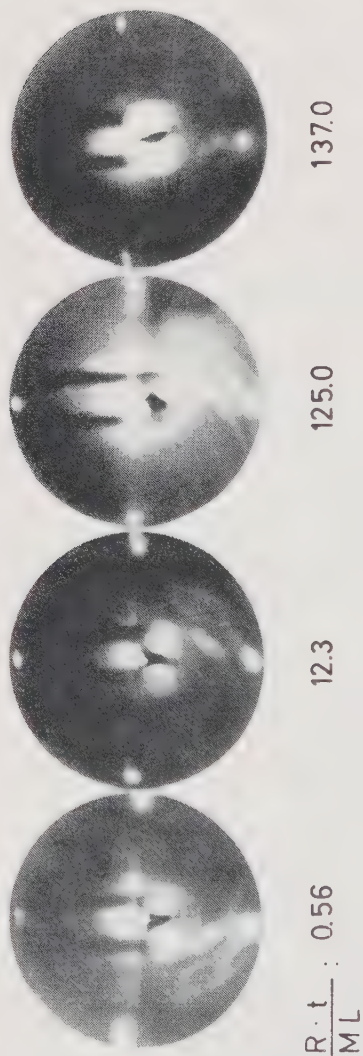
Eine Veränderung des Netzebenenabstandes an der Oberfläche wird $C(U)$ modifizieren.

Zum Vergleich werden die gemessenen $C(U)$ für die folgenden Oberflächen in Abb. (37) einander gegenübergestellt.

1. Die saubere Mo(100)-Oberfläche
2. Die mit Ag bei $150^{\circ}\text{C} \leq T_u \leq 300^{\circ}\text{C}$ bedampfte Mo(100)-Oberfläche.

LEED: Wachstum von Ag auf Mo(100)

$U=42\text{ V}$



$R = 0.3 \text{ ML}(\text{min})^{-1}$
 $T_u = 300^\circ\text{C}$

Abb. 16 LEED-Aufnahmen von Wachstum bei $T_u = 300^\circ\text{C}$.

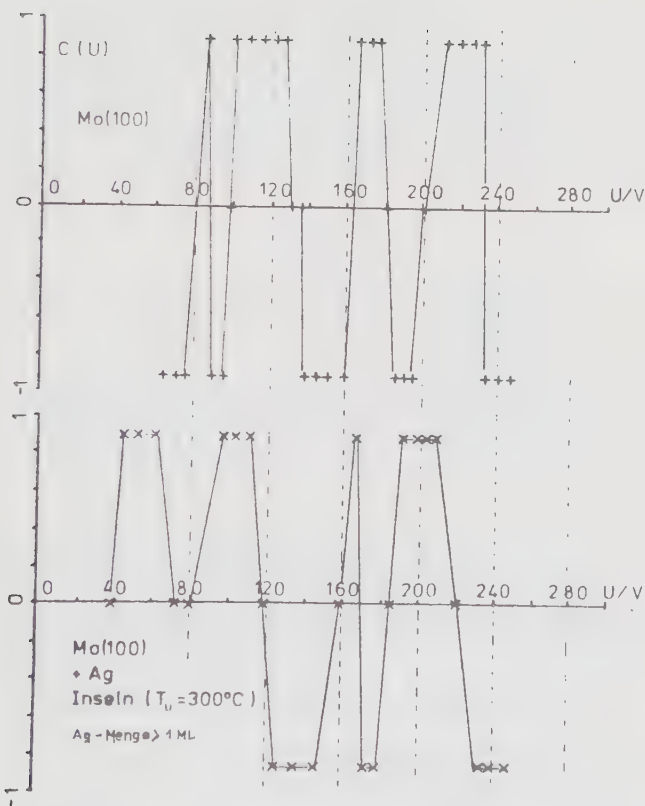


Abb. 37 Oben: $C(U)$ für die saubere Mo-(100)-Oberfläche.
 Unten: $C(U)$ für die mit Ag bei $150^\circ\text{C} = T_u = 300^\circ\text{C}$
 bedampfte Mo-(100)-Oberfläche.
 Die Unterschiede zeigen, daß der Netzebenenabstand
 senkrecht zur Oberfläche nicht gleich sein kann.

Es wird deutlich, daß $C_{Mo}(u)$ für die saubere Mo-Oberfläche sich von den $C(u)$ für die bedampften Oberflächen unterscheidet.

Daraus ist zu schließen, daß beim Inselwachstum die erste Ag-Schicht zwischen den Inseln erhalten bleibt, denn sonst wäre $C_{Mo}(u)$ für Mo(100) zu erwarten.

Die Inseln selbst haben keinen meßbaren Einfluß auf die Reflexintensitäten, solange die von ihnen bedeckte Fläche klein ist. Diese Aussage wird jedoch genauer behandelt werden.

6.3.3 Berechnung der AE-Intensitäten.

Es wird ein Modell entwickelt, welches die aus LEED bisher gewonnenen Aussagen über die Inselform berücksichtigt und die AE-Intensitäten als Funktion der aufgedampften Menge angeben kann.

Für 2-dimensionales Wachstum nach dem Frank und van der Merwe-Typ können die AE-Intensitäten der wachsenden Schicht als Funktion der Schichtdicke d für $d > 1ML$ angenähert werden:

$$J(d) = J_{\infty} (1 - e^{-d/\lambda})$$

λ : freie Weglänge der AE

$$J_{\infty} = J(\infty)$$

Ist die untersuchte Fläche F mit Schichten verschiedener Dicke oder mit Inseln bedeckt, so gilt:

$$J(d) = \frac{1}{F} J_{\infty} \int_F (1 - e^{-d/\lambda}) dF$$

Nimmt man an, daß Inselwachstum mit konstanter Inseldichte N/F stattfindet und die Geometrie dieser Inseln für alle

gleich ist, so kann man schreiben:

$$\frac{J}{J_{\infty}} = (1 - e^{-d/\lambda})(1 - \frac{N}{F}e^2) + \frac{N}{F} \int (1 - e^{-\frac{d+1}{x}}) dF$$

F_{Insel}

Die Zahl der Inseln N ist zunächst unbekannt und wird durch Anpassung an die Messungen gewonnen.

Der erste Summand berücksichtigt den inselfreien, mit einer ML Ag bedeckten Oberflächenanteil. Das Integral R erstreckt sich über eine Insel der durch die LEED Experimente festgelegten Form (Abb. 35) und gibt deren Anteil zur Gesamtintensität.

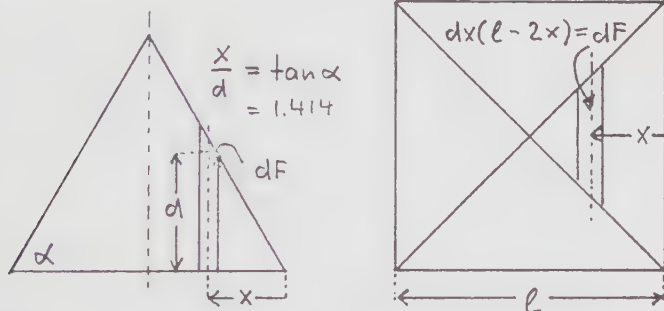


Abb. 38

Mit den Parametern l und α ergibt sich:

$$R = \int (1 - e^{-\frac{d+1}{x}}) dF = 4 \int_0^{l/2} (1 - k e^{-\frac{x}{\lambda'}}) (l - 2x) dx$$

F_{Insel}

mit:

$$\lambda' = \lambda \cdot 1.414 \quad ; \quad k = e^{-\frac{1.414}{\lambda'}}$$

Die Kantenlänge l der Inseln ergibt sich aus der angebotenen Menge Ag wie folgt:

Bei einem Angebot von a ML (Kondensationskoeffizient=1) steht ein Volumen von

$$(a-1) \cdot 2.88 \text{ \AA} \cdot F$$

zur Bildung von N Inseln zur Verfügung:

$$V_{\text{Insel}} = \frac{1}{3} \ell^2 h = \frac{1}{3} \frac{e^3}{2} \tan 54.74^\circ = \ell^3 \cdot 0.236$$

$$\ell = 2.30 \text{ \AA}^{1/3} \left(\frac{a-1}{N/F} \right)^{1/3}$$

Insgesamt ergibt sich dann:

$$\frac{J}{J_0} = (1 - e^{-\frac{a}{\lambda}}) \left(1 - \frac{N}{F} \ell^2 \right) + 4 \frac{N}{F} \left(\frac{\ell^2}{4} + e^{-\frac{1.414}{\lambda'}} [-e\lambda' + 2\lambda'^2 (1 - e^{-\frac{e}{2\lambda'}})] \right)$$

Mit: $\lambda' = \lambda \cdot 1.414$; $\lambda = \lambda(E)$

$$ML_{Ag} = 2.88 \text{ \AA}$$

Nach dem gleichen Verfahren werden auch die Intensitäten für die Augerelektronen des Molybdäns mit Energien von 188 eV und 223 eV berechnet.

Für Schichten des van der Merwe-Typs wurde dabei die Gleichung

$$J = J_0 e^{-\frac{a}{\lambda}}$$

benutzt. Die Mittelung über die Fläche ergibt:

$$J = \frac{J_0}{F} \int_F e^{-\frac{a}{\lambda}} dF$$

Unter den gleichen Voraussetzungen wie oben hat man dann:

$$\frac{J}{J_0} = (1 - \frac{N}{F} \ell^2) e^{-\frac{1.414}{\lambda'}} + \frac{N}{F} 4 e^{-\frac{1.414}{\lambda'}} (\lambda' \ell - 2\lambda'^2 (1 - e^{-\frac{e}{2\lambda'}}))$$

$$\lambda' = \frac{\lambda \cdot 1.414}{2.88} ML \text{ ; } J_0 = 21 \text{ ; } \lambda_{188} = 5 \text{ \AA} \text{ ; } \lambda_{223} = 6 \text{ \AA}$$

Die Abbildung (39) zeigt die mit diesen Daten für die AE-Intensitäten der Ag - 355eV und Mo - 188eV Linien gewonnenen Funktionsverläufe, der Parameter ist dabei die Inseldichte.

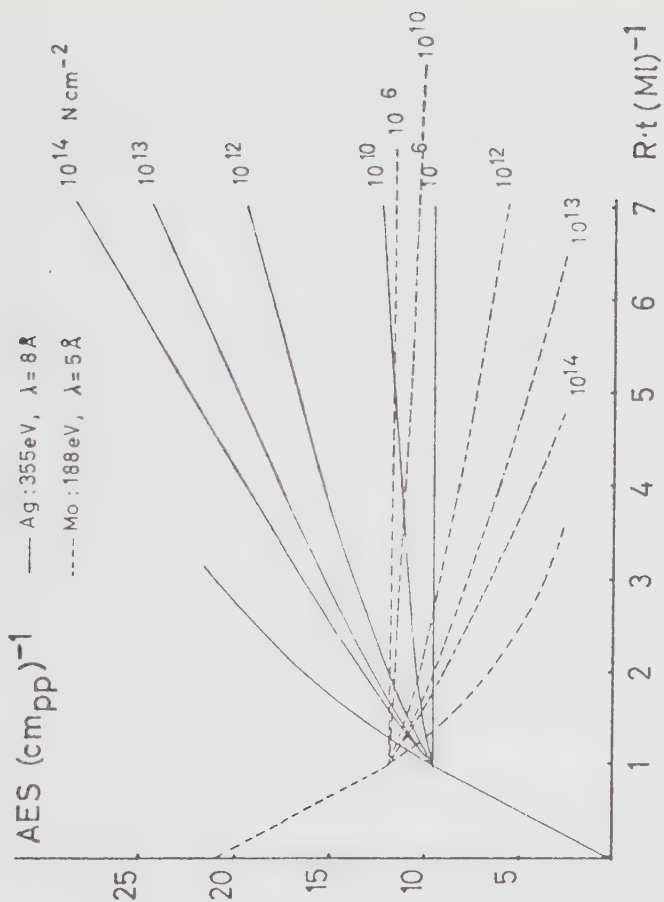


Abb. 39 Modell für das Inselwachstum:
 Ergebnisse für die AE-Intensitäten der Ag - 355eV
 und Mo - 188eV Linien . Als Parameter wurde die
 Inselzahl pro cm^2 verwendet.

Vergleicht man diese Ergebnisse mit den Messungen, so ist aus den Abb.30 a,b ersichtlich, daß die Meßergebnisse mit dem Modell erklärt werden können. Demnach beruht die unterschiedlich starke Intensitätszunahme der AE-Signale auf unterschiedlicher Inseldichte. Diese Inseldichte und damit die Inselgröße hängen von der Temperatur ab. Durch Vergleich erhält man:

T/°C	N/cm ²	Koaleszenz spätestens bei:		Kantenlängen der Inselgrund- fläche Å ⁻¹ bei einem Angebot von:							
		$\frac{t}{T}$	$l_{max}/\text{Å}$	1.5	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	11	
30	10 ¹²	1		2-tes Wachstum							
50	5.10 ¹⁴	1.57	1.1	4.9							
100	10 ¹⁵	2.6	31.6	18.3	25.0	29	33	Koaleszenz			
150	5.10 ¹⁵	4.7	44.7	25.0	29.0	36.5	42	46			
300	10 ¹⁶	26.01	316.22	1071	1350	1700	1947	2142	2308	2902	

Zusammenfassend ergibt das hier beschriebene einfache Modell das folgende Ergebnis:

Bei $T \leq 30^\circ\text{C}$ liegt schichtweises Wachstum vor, da infolge der Kinetik des Wachstums die Inselzahl der Platzdichte entspricht. Bei höheren Temperaturen nimmt bei höherer Beweglichkeit der Atome auf der Oberfläche die Inselzahl ab und damit die Inselgröße zu. Der experimentelle Befund, daß bei $T = 300^\circ\text{C}$ im LEED-Beugungsbild und im AES-Spektrum ab 1 ML Bedeckung keine Änderung mehr auftritt, kann erklärt werden durch die niedrige Zahl großer Inseln, die bei diesen integralen Meßverfahren LEED und AES nicht genügend Intensität zum Nachweis liefern (s. Abb. 39).

Ein ähnlicher Effekt wird von Bauer (93) für das Wachstum von Ag auf Si(111) berichtet.

Für dieses System war von Spiegel (94) verzögerte Kondensation bei Temperaturen oberhalb von 200°C beobachtet worden, nachdem zunächst eine Monoschicht mit

$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ - R (30°) Struktur aufgewachsen war.

Bauer fand im LEED-Experiment und im AES-Spektrum die gleichen Verhältnisse. In parallel durchgeführten Desorptionsexperimenten konnte jedoch nachgewiesen werden, daß Silber weitergewachsen war. Die Inselform wurde nicht bestimmt.

In unserem Experiment konnte keine Desorptionsspektrometrie durchgeführt werden, so daß für die Inselbildung bei 300°C kein Beweis vorliegt, jedoch legen das Wachstum bei den niedrigen Temperaturen und der von v. Göeler und Peacock (92) gemessene Kondensationskoeffizient von eins den Schluß auf Inselwachstum auch bei 300°C nahe.

7. Diskussion der Ergebnisse.

Im Abschnitt 6 wurde gezeigt, daß das Wachstum bei Temperaturen oberhalb von 50°C in zwei verschiedenen Moden vorliegt. Unterhalb der Schichtdicke einer Monoschicht findet 2-dimensionales Wachstum und oberhalb 3-dimensionales Inselwachstum auf der ersten Ag-Schicht statt.

Entsprechend dem in der Einführung Gesagten bedeutet dies eine Veränderung der Wachstumsparameter E_{des} und E_{diff} , nachdem eine Monoschicht Ag aufgewachsen ist.

Es sind also zwei getrennte Wachstumssysteme zu behandeln.

7.1 Wachstum der ersten Monoschicht Ag auf einer Mo(100) Einkristallfläche.

Für dieses System ist aus der Literatur nur die Verdampfungswärme $\Delta \epsilon_{\text{o,Ag}} = 2.6 \text{ eV}$ (95) bekannt.

Für polykristallines Molybdän ist darüber hinaus noch die Desorptionsenergie $E_{\text{des,Ag,Mö}} = 1.9 \text{ eV}$ (92,43) gemessen worden. Übernimmt man diesen Wert auch für die (100) Molybdänoberfläche, so sind dies die einzigen Daten, die man für die Diskussion verwenden kann.

An experimentellen Ergebnissen sind zu diskutieren:

1. Ungeordnetes Wachstum für $T_u < 50^{\circ}\text{C}$.
2. Pseudomorphie mit 8.9 % Verzerrung für $T_u \geq 50^{\circ}\text{C}$.
3. Schichtweises Wachstum (van der Merwe Typ).

Entsprechend dem in 2.2.2.7 Gesagten findet der Übergang vom direkten Wachstum aus der Dampfphase (ungeordnet) zum geordneten Wachstum aus der Adsorptionsphase statt, entsprechend dem Kriterium:

$$1 \geq \frac{v_{0 \text{ diff}}^2 \sqrt{2 \pi m}}{j_{\text{imp}} a \sqrt{k T}} \exp(-E_{\text{diff}}/kT)$$

Für eine Abschätzung der Diffusionsenergie E_{diff} des Silbers auf der Mo(100) Kristallfläche berechnet man aus der Gleichung bei einer Übergangstemperatur:

$$E_{\text{diff, Ag-Mo(100)}} \sim 1.1 \text{ eV}$$

Ein Fehler in der Temperatur von 30°C würde einem Fehler von 0.1 eV entsprechen.

Mit dieser Diffusionsenergie soll weiterhin untersucht werden, ob Pseudomorphie und Wachstumsmodi in Übereinstimmung mit den entsprechenden Kriterien (2.3) sind.

1. Das Formkriterium.

Für 2-dimensionales Wachstum soll gelten:

$$1 - 3 (E_{\text{des}} - \eta E_{\text{diff}}) A_0^{-1} \stackrel{!}{\leq} 0$$

$$0.4 < \eta < 0.8$$

$$1 - 3 (1.9 \text{ eV} - \eta \cdot 1.1 \text{ eV}) / 2.6 \text{ eV} = -0.18$$

$$\eta = 0.8$$

Mit den in beschriebener Weise gewonnenen Parametern befindet sich das Wachstum der ersten Silberschicht in

Übereinstimmung mit dem Formkriterium nach Niedermayer.

7.2 Wachstum des Silbers auf der von einer Monoschicht Ag bedeckten Molybdän (100) Kristallfläche.

Für dieses System sind zu diskutieren:

1. Das Wachstum in Form 3-dimensionaler Inseln für $T_u > 50^\circ\text{C}$.
2. Ungeordnetes Wachstum für $T_u < 50^\circ$ in Schichten.
3. Pseudomorphie der Silberinseln auf der Zwischenschicht für $T_u > 50^\circ\text{C}$.
4. Die Zahl N der Inseln als Funktion von T_u .

Die zur Diskussion nötigen Parameter E_{diff} und E_{des} für dieses System sind nicht bekannt. Da die Information über dieses System vielfältiger ist, wird versucht, E_{diff} und E_{des} zu bestimmen.

Dazu werden mittels der in der Einführung geschilderten Keimbildungstheorie von Niedermayer die Inselzahlen N als Funktion der Temperatur bei bekannter Aufdampftrate berechnet. Die Rechnung wurde durchgeführt mit einem von R. Niedermayer entwickelten Programm.

Zunächst scheint die Größe der Diffusionsenergie mit 87 % der Desorptionsenergie recht hoch.

Bei feldionenmikroskopischen Untersuchungen am ebenfalls fcc strukturierten Rhodium finden jedoch G. Ayrault und G. Ehrlich (20) für die Oberflächenselbstdiffusion die folgenden Werte:

$E_{\text{diff}}/\text{eV}$	Fläche	Richtung
0.16	(111)	0
0.54	(311)	110
0.60	(110)	110
0.64	(331)	110
0.88	(100)	0

Damit ist gezeigt, daß bei diesem fcc System für die (100)-Fläche ebenfalls Werte für E_{diff} der gleichen Größenordnung vorliegen.

Weiterhin wird deutlich, daß die Diffusion auf der (111)-Oberfläche mit der wesentlich niedrigeren Energie $E_{\text{diff}}=0.76\text{eV}$ stattfindet. Dies wird die Ausbildung von (111)-Flächen stark begünstigen und kann als Argument verwendet werden, um die in den LEED-Untersuchungen nachgewiesene Ausbildung regelmäßiger (111)-Flächen zu erklären.

Im Modell für die Oberfläche (6.3.3) wurde zur Auswertung der Intensitäten vereinfachend angenommen, daß die Inselzahlen im betrachteten Zeitintervall nahezu konstant sind.

Die Unbekannten Parameter E_{diff} und E_{des} wurden so angepasst, daß die aus den AE-Intensitäten bestimmten Inselzahlen durch die Rechnung wiedergegeben wurden.

Abbildung (40) zeigt das angepaßte Ergebnis der Rechnung (durchgezogene Linie) zusammen mit den Meßergebnissen.

Für die Werte der Parameter ergab sich:

$$E_{\text{des}} = 1.172 \text{ eV}$$

$$E_{\text{diff}} = 1.024 \text{ eV}$$

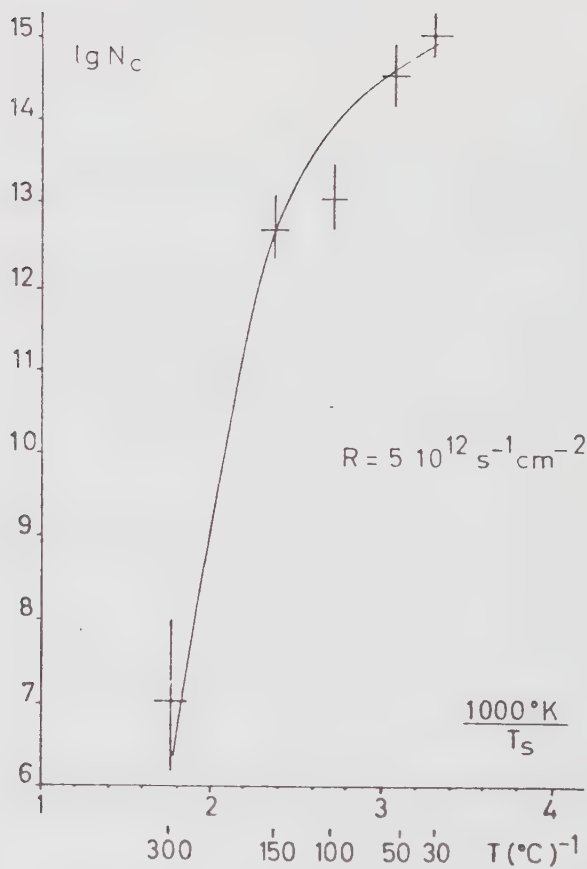


Abb. 40 Vergleich der Meßergebnisse(+) mit Rechnungen nach der Theorie von Niedermayer.

Abweichungen von 2% verschlechterten die Anpassung deutlich, so daß der hieraus resultierende Fehler $< 2\%$ bleibt.

Diese Annahme wurde überprüft, durch Berechnung der Inselzahlen als Funktion der Zeit mit den gewonnenen Parametern. In Abb. (41) sind die Ergebnisse dargestellt.

Für niedrige Temperaturen (50°C) liegt $\lg N_c$ für Zeiten oberhalb von 100 s entsprechend einem Angebot von 0.5 ML Ag innerhalb des bei der Auswertung angenommenen Fehlers von 10 %.

Für hohe Temperaturen (290°C) gilt dieses ebenfalls im Zeitintervall von (100 - 300) s entsprechend (0.5 - 1.5) ML Silber auf der Unterlage Mo 100 + 1 ML Ag.

Damit ist die Konsistenz dieser Annahme mit dem Gesamtbild des Wachstums gezeigt.

Weiterhin zeigte die Rechnung, daß die Größe des kritischen Keimes i^* für $T_u \leq 50^{\circ}\text{C}$ den Wert 2 unterschritt, während i^* für 290°C schon auf den Wert 4 angestiegen war.

Dies ist ein erster Hinweis darauf, daß die Theorie in der Lage ist, den Übergang vom indirekten Wachstum über Keimbildung zum direkten Wachstum aus der Dampfphase richtig zu beschreiben.

Mit den auf diese Weise gewonnenen Daten für E_{des} und E_{diff} sollen die in der Einführung behandelten Kriterien überprüft werden.

KEIMDICHTEN N_c nach Niedermayer

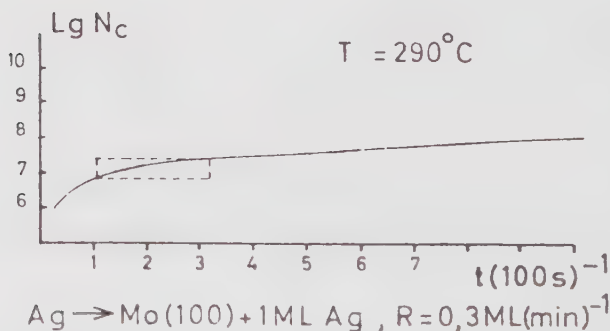
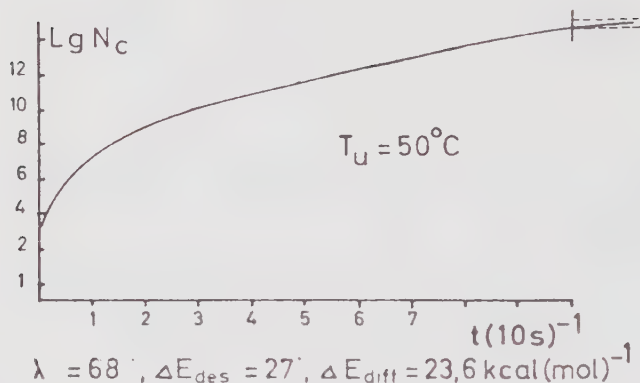


Abb. 41 Inselzahlen als Funktion der Zeit mit den durch Anpassung gewonnenen Parametern nach Niedermayer zur Prüfung der Modellannahmen. Im untersuchten (umrandeten) Bereich zeigen die Inselzahlen - im Rahmen der angenommenen Fehler - Konstanz, so wie es bei der Berechnung der AE-Intensitäten angenommen worden war.

7.2.1 Das Formkriterium nach Niedermayer.

Für 3-dimensionales Inselwachstum soll gelten:

$$1 - 3 (E_{\text{des}} - \eta E_{\text{diff}}) \cdot 10^{-1} \stackrel{!}{>} 0$$

$$0.4 < \eta < 0.8$$

$$1 - 3 (1.172 - 0.8 \cdot 1.024) / 2.6 \stackrel{!}{>} 0$$

$$0.59 > 0$$

Das Wachstumssystem Ag auf einer Mo(100) + 1 ML Ag Unterlage wird also vom Formkriterium mit den aus der Keimbildungstheorie gewonnenen Energien richtig eingeordnet.

7.2.2 Das Pseudomorphiekriterium nach Niedermayer und Mlynczak.

Im Experiment wurde Pseudomorphie gefunden, für die erste Silberschicht im Bereich zwischen den Inseln.

Die Inseln auf dieser Zwischenschicht zeigten die Gitterkonstanten des massiven Gitters. Das Pseudomorphiekriterium ist in der oben (2.3) angegebenen Form anwendbar auf das Wachstum auf einer Zwischenschicht aus dem gleichen Material wie die Schicht.

Für das Wachstum in materialeigener Struktur muß erfüllt sein:

$$E_{\text{diff}} \stackrel{!}{<} \left(\frac{b-a}{b} \right)^2 \cdot 100 \cdot 10$$

$$1.024 \text{ eV} \stackrel{!}{<} \left(\frac{2.883 - 3.141}{3.141} \right)^2 \cdot 100 \cdot 2.6 \text{ eV}$$

$$1.024 < 1.75$$

Das betrachtete Wachstumssystem läßt sich also durch das Pseudomorphiekriterium richtig einordnen.

7.2.3 Das Kriterium für direktes Wachstum aus der Dampfphase.

Damit die unter 1. u. 2. genannten Kriterien angewandt werden können, muß das Wachstumssystem in der Lage sein, die energetisch (Oberflächenenergie u. Verspannungsenergie) günstigste Lage anzunehmen. Dies ist aber nach den Betrachtungen in (2.2.2.7) nur möglich, wenn die folgende Bedingung erfüllt ist:

$$1 \geq \frac{v_{\text{Dik}}^2 \sqrt{2 \pi m}}{J_{\text{imp}} a \sqrt{k T}} \exp(-E_{\text{diff}}/k T)$$

$$X = 3.04 \cdot 10^{18} \frac{1}{\sqrt{273+T}} \exp(-1.19 \cdot 10^4 / (273+T))$$

Nach dem Kriterium findet entsprechend der Abb. (42) der Übergang vom direkten Wachstum zum Wachstum über Keimbildung bei $T_{\text{gr}} \sim 30^\circ\text{C}$ statt, wenn der hier gewonnene Wert für E_{diff} verwendet wird.

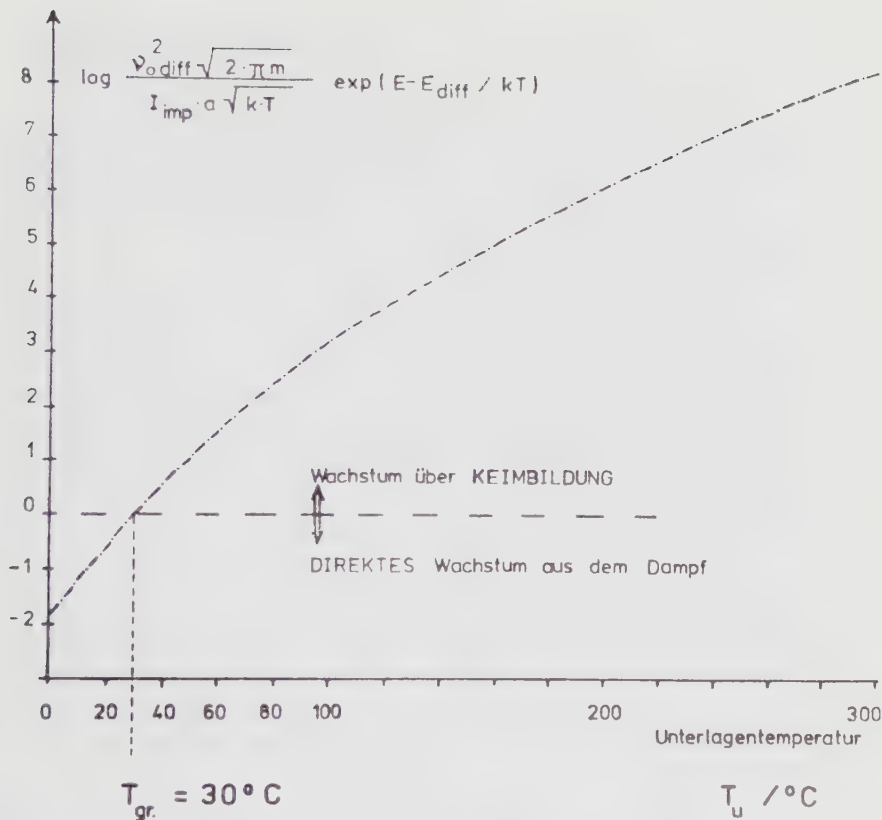


Abb. 42 Das Kriterium für direktes Wachstum aufgetragen für das System Ag auf Mo-(100) + 1ML Ag berechnet mit den nach der Keimbildungstheorie von Niedermayer gewonnenen Parametern E_{des} und E_{diff} .

Damit ist gezeigt, daß sich durch Zusammenfassung der Informationen, die man über das Wachstum von Ag auf der Mo 100 Oberfläche mittels der Methoden AES und LEED gewinnen kann, ein Bild vom Schichtwachstum ergibt, welches selbstkonsistent ist und darüberhinaus unter Verwendung der dabei gewonnenen Diffusions- und Desorptionsenergien richtig beschrieben werden kann.

Es wäre interessant, diese indirekt gewonnenen Schlüsse zu bestätigen durch Untersuchungen im Scanning-Elektronen-Mikroskop, die dann die Inselzahlen direkt geben. Bei den heute erreichbaren Auflösungen in Reflexion sollten Inseln oberhalb von $50 \text{ \AA}$ Kantenlänge nachweisbar und zählbar sein. Entsprechend den Daten aus der Tabelle in 6.32 sind diese Inselgrößen für Temperaturen oberhalb von 150°C zu erwarten.

Dieser Hochtemperaturbereich bis 500°C ist auch aus dem Grunde besonders interessant, da hier wegen der steigenden Größe des kritischen Keimes $i^* \geq 4$ für 300°C die in der Einführung angesprochenen unterschiedlichen Näherungen für die Monomerendiffusion deutlich unterscheidbare Ergebnisse bringen sollen.

8. Zusammenfassung.

Es wurde eine Apparatur konstruiert und aufgebaut, die es ermöglicht, im UHV Aufdampfschichten unter definierten Bedingungen herzustellen und anschließend mittels LEED und AES zu untersuchen. Es wurden Präparationsmethoden entwickelt, die es möglich machten, auf der Mo(100) Einkristalloberfläche Keimzahlen kleiner als 10^7 cm^{-2} zu beobachten.

Die Kombination der Ergebnisse von LEED und AES Methoden und die Entwicklung spezieller Auswerteverfahren ermöglichen Aussagen über das Wachstum von Ag auf Mo(100)-Oberflächen.

Silber wächst bei einer Aufdampftrate $R = 0.3 \text{ ML/min}$ in Moden, die stark von der Temperatur der Unterlage abhängen.

Wachstum der ersten Monoschicht

$T/^{\circ}\text{C}$	Struktur	Morphologie
30	ungeordnet	2-dimensional schichtweise Formkriterium erfüllt
50		
100	geordnet	
150	Pseudomorphie	
300	$\text{Mo}\langle 100 \rangle \parallel \text{Ag}\langle 110 \rangle$	

Aus dem Übergang zwischen ungeordneter und geordneter Wachstumsform wurde die Diffusionsenergie $E_{\text{diff}} = 1.1 \text{ eV} \pm 0.1 \text{ eV}$ bestimmt.

Wachstum von Ag auf der ersten fester gebundenen Ag-Schicht auf der Mo (100) Oberfläche.

$T / ^\circ\text{C}$	Struktur	Morphologie
30	ungeordnet	2-dimensional, schichtweise
50		
100	massives Ag	Halb-oktaedrische Inseln
150	Mo 100 Ag 110	mit 111 Flächen zum Vakuum.
300		Inselzahl temperaturabhängig

Eine Analyse der Temperaturabhängigkeit der Inselzahlen nach der Keimbildungstheorie von Niedermayer (16) unter Verwendung diffusionsbestimmter Monomerenkonzentrationen führt zur Bestimmung der Energien für Oberflächendiffusion E_{diff} und Desorption E_{des} :

$$E_{\text{diff}} = 1.024 \text{ eV}$$

$$E_{\text{des}} = 1.172 \text{ eV}$$

Mit diesen Energien beschreiben die Kriterien für Wachstumsform nach Niedermayer, für Pseudomorphie nach Niedermayer und Mlynczak und das Kriterium für direktes Wachstum die Übergänge zwischen den Moden mit guter Präzision.

Literatur:

- 1 E. Grünbaum, Epitaxial Growth, part B, 611
1975 Acad. Press, New York.
- 2 D.W. Pashley, Advan. Phys. 5 (1956) 173.
- 3 E.G. Bauer, Z. Krist. 110(1958) 372.
- 4 R. Niedermayer, Advances in Epitaxie and Endotaxie
(H.G.Schneider, V. Ruth eds.) VEB Deut-
scher Verlag für Grundstoffindustrie
1971, Leipzig.
- 5 T.B. Grimley, Berichte der Bunsengesellschaft
75 (1971) 10.
- 6 I.R. Schrieffer, J.Vac.Sci. Techn. 9(1971) 561.
- 7 A.J. Bennett, B. McCaroll u. R.P. Messemmer
Surf. Sci. 24 (1971) 191.
- 8 K.H. Johnson, J.Chem. Phys. 45 (1966) 3085.
- 9 R.Wübbenhorst, K.Hartig u. R.Niedermayer , J. Vac.Sci u.Techn.
6 (1969) 865.
- 10 G. Doyen u. G. Ertl , Surf. Sci. 43 (1974) 197.
- 11 K. Herrmann, Dissertation, TU Clausthal 1974.
- 12 W. Brunn, Dissertation, TU Clausthal 1974.
- 13 J.J. Métois, M. Gauch, A. Masson u. R. Kern
Thin Sol. Films 11, (1972) 205.
- 14 B. Lewis u. M.R. Jordan , Thin Sol. Films 6 (1970).
- 15 J.A.Venables, Phil. Mag. 27 (1974) 155.
- 16 R. Niedermayer, im Physics of Nonmetallic Thin Films
p. 49, Plenum publ.Corp. Vol. 14
Nato adv. Study Inst. Series
- 17 A.Mlynczak u. R. Niedermayer, Thin Sol. Films 28
(1975) 37.
- 18 D. Menzel u. J.Kouptsidis, Ber.Bunsenges. 74 (1970) 512.
- 19 H.Saltzburg u. J.N.Smith jr , Symp. on Rarefied Gas
Dynamics, Suppl. to Appl. Mecanics
III (1966) 491.

- 20 G. Ayrault u. G. Ehrlich , J. chem. Phys. 60 (1974) 281.
- 21 J.A. Venables u. G.L. Price, Nucleation of thin films,
chapter 4 of " Epitaxy " J.W. Matthews ed.
Acad. Press,
- 22 V.N.E. Robinson, I.L. Robins, Thin Sol. Films 20 (1974)155.
- 23 J.J.Métois ,R. Kern et al. Thin Sol. Films 11(1972) 205.
- 24 D. Walton, J. Chem. Phys. 37 (1962) 2182.
- 25 G. Zinsmeister, Basic Problems in Thin Film Physics
Göttingen,1966, p. 33 ; Vandenhoek u.Ruprecht.
- 26 M. Harsdorff, Z. Naturfoschg. 23a (1968) 1253.
- 27 R. Niedermayer, Habilitationsschrift, TU Clausthal,1969.
- 28 D. Walton, J. Chem. Phys. 37,(1962) 2182.
- 29 V. Halpern, J.Appl. Phys., 40 (1969) 4627.
- 30 R.M. Logan, Thin Sol. Films 3 (1969) 59.
- 31 D.R. Frankl u. J.A. Venables, Adv. Phys. 19 (1970) 409.
- 32 R.A. Sigsbee, J. Appl. Phys. 42 (1971) 3904.
- 33 G. Zinsmeister, Thin Sol. Films 7 (1971) 51.
- 34 M.J. Stowell, Phil. Mag. 26 (1972) 349.
- 35 M.J. Stowell u. T.E. Hutchinson, Thin Sol. Films,
8 (1971) 41.
- 36 K.C. Wolf , Physik und Chemie der Grenzflächen,
Berlin 1957.
- 37 H. Mayer, Physik Dünnere Schichten ,Gesamtbibliographie
Stuttgart (1972), Wiss. Verlagsgesellschaft.
- 38 G. Ehrlich u. F.G. Hudda, J. Chem. Phys. 44 (1966) 1039.
- 39 D.W.Basset u. M.J.Parsely, J.Phys. D 3 (1970) 707.
- 40 P.W.Steinlage u. H.Mayer, Thin Sol. Films 28 (1975) 131.
- 41 V.N.E. Robinson, I.L. Robins, Thin Sol. Films
5 (1970) 313.
- 42 A.J. Donohoe u. I.L. Robins,Thin Sol. Films 12 (1972)255.
- 43 I.G. Ptushinski, Soviet Phys.-Tech. Phys. 3 (1958) 1302.
- 44 H. Bethge in: Molecular Processes on Solid Surfaces
E. Draughlis, R.D.Gretz, R.I.Jaffee eds.
McGraw Hill 1969, p. 569.

- 45 J. M. Corbett u. F.M. Boswell, J Appl. Phys. 40 (1969) 2663.
- 46 G. R. Hennig, Chemistry and Physics of Carbon
6 (1966) 1.
- 47 G. Sauerbrey, Phys. Verhandl. 8 (1957) 113.
- 48 R. Niedermayer et al., Vac. Techn. 14 (1965) 69.
- 49 H.K. Pulker et al. , Z. Ang. Phys. 23 (1967) 15.
- 50 K. Berger et al. Bosch, Techn. Ber. 2 (1968) No.5
- 52 A.W. Warner in: Ultra Micro Weight Determination in
Controlled Environments. Interscience (1969)
New York, S.P. Wolsky, E.J. Zdanuk eds.
- 53 J. Ph. Termeulen et al. in: Proc. 9th Conf. on Vac. Micro-
balance Techniques. Berlin 1970, p. 41
T.H. Gast u. E. Robens eds.
- 54 F. Wehking, K.Hartig u. R. Niedermayer ebenda p. 25.
- 55 E. Wood, J. Appl. Phys 35 (1964) 1306.
- 56 J.J. Lander , Progress in Solid State Chem.
2 (1965) 26.
- 57 J.J. Lander u. J. Morrison , J. Appl. Phys. 34 (1963) 1403.
- 58 F. Forstmann, Festkörperprobleme 13(1973) 275.
- 59 E. G. Bauer u. W. Dietzel,Dechema-Monographien; 78
Nr. 1537 - 1548 ,Moderne Verfahren der
Oberflächenanalyse,Verlag Chemie,1975,p 23.
- 60 P. J. Estrup u. E.G. McRae, Surf. Sci. 25 (1971) 1.
- 61 C.B. Duke u. G.E. Laramore ,Phys. Rev. B 2 (1970) 4765.
- 62 D.W.Jepsen ,P.M.Marcus u. F. Jona , Phys. Rev B 5
(1972) 3933.
- 63 D.W.Jepsen u. P.M.Marcus in: Computational Methods
in Band Theory; The IBM Research Symp.Series.
Plenum Press, New York, 1971 p. 416.
- 64 I.B.Pendry, J. Phys. C 4 (1971) 3095.
- 65 R.H. Tait, S.Y. Tong u. T.N.Rhodin , Phys. Rev. Lett.
28 (1972) 553.
- 66 I.B. Pendry , J. Phys. C 5 (1972) 2567.
- 67 C.W. Tucker Jr., C.B. Duke, Surf. Sci. 29(1972) 237.

- 68 C.B.Tucker u. G.E. Laramore , Surf. Sci. 30 (1972) 659.
- 69 M.G.Lagally, T.C. Ngoc u. M.B.Webb, Phys. Rev. Lett. 26
(1971) 1557.
- 70 T.C. Ngoc, M.G. Lagally u. M.B.Webb, Surf. Sci. 35
(1973) 117.
- 71 M.G. Lagally, T.C. Ngoc u. M.B.Webb, J. Vac. Sci. Technol.
9 (1971) 645.
- 72 D.T. Quinto u. W.D. Robertson , Surf. Sci. 34(1973) 501.
- 73 G. Allan u. M. Lannoo, Surf. Sci. 40 (1973) 375.
- 74 A.Ignatiev, F. Jona, H.D. Shih, D.W. Jepsen u. P.M.Marcus
Phys.Rev. B 11 (1975) 4787.
- 75 G.W. Tucker u. C.B. Duke , Surf. Sci. 23 (1970) 411.
- 76 W.A. Coghlan u. R.E.Clausing , Atomic Data 5-4 (1973) 318.
- 77 E.H.S. Burhop, The Auger Effekt and Other Radiationless
Transitions (University Press, Oxford)
1952.
- 78 L. A. Macris , J. Appl. Phys. 39 (1968) 1419.
- 79 C.C.Chang, Surf. Sci. 25 (1971) 55.
- 80 N.J.Taylor, Techniques of Metals Research Vol VII.
R.F.Bunshah ed. , Interscience New York 1972.
- 81 F. Meyer u. J.J. Vrakking, Surf. Sci. 33 (1972) 271.
- 82 P. W. Steinhage , Dissertation , TU Clausthal 1969.
- 83 T.W. Haas, J.P.Grant u. C.J. Dooley , J. Vac. Sci.Techn.
7 (1969) 43.
- 84 G.J. Dooley u T.W.Haas, Bull. Amer.Phys.Soc. 14 (1968)270.
- 85 G.J.Dooley u. T.W.Haas, J.Chem. Phys. 52 (1970) 461.
- 86 R.M. Lambert , J.W. Linnett u. J.A.Schwarz, Surf.Sci.
26 (1971) 572.
- 87 K.Hayek, H. Farnsworth u. R. Park , Surf.Sci. 10(1968) 429.
- 88 H.K.A.Kan u. S.Feuerstein, J.Chem.Phys. 50 (1969) 3618.
- 89 L.D.Matthews, Surf.Sci. 24 (1971) 248.
- 90 R.Wübbenhorst, K.Hartig u. R.Niedermayer; J.Vac.Sci.Techn.
6 (1969) 865.

- 91 T.E.Madey u. J.T.Yates jr ,J.Vac.Sci.Technol.8 (1970)525.
92 E.v. Goeler u.R.N.Peacock, J.Chem.Phys.39 (1963) 169.
93 E.G.Bauer,H. Poppa; Thin Sol. Films 12 (1972) 167.
94 K.Spiegel, Surf.Sci. 7 (1967) 125.

Zu Dank verpflichtet bin ich

Herrn Prof. Dr. R. Niedermayer für die Themenstellung, viele wertvolle Diskussionen, andauernde Förderung sowie die Überlassung der Programme zur Keimbildungstheorie.

Herrn Dipl.Phys G. Döbler für aktive Unterstützung bei der Durchführung einiger Rechnungen.

Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für Oberflächenphysik für Unterstützung und Diskussionen.

Lebenslauf

Geboren am	12. Januar 1941 in Berlin als Sohn des Offiziers Curt Hartig und seiner Ehefrau Liselotte , geb. Schmidt.
Schulbesuch	Von 1947 bis 1951 Volksschule in Kiel Ab 1951 Volksschule und anschließend Gymnasium bis 1958 in Wanne-Eickel Danach bis 1960 Besuch des "Gymnasiums im Alstertal" in Hamburg
Abitur	1960 in Hamburg: "Gymnasium im Alstertal"
Studium	Ab Sommersemester 1960 Studium der Physik an der Universität Hamburg. Diplomvorprüfung: 1964 Diplomarbeit am Institut für Angewandte Physik in Hamburg. Diplom-Hauptprüfung am 1. März 1967.
Tätigkeit im Beruf	Ab Mai 1967 Tätigkeit als wissenschaft- licher Mitarbeiter am Physikalischen Institut der TU Clausthal bei den Professoren H. Mayer und anschließend bei Dr.R.Niedermayer. Ab 1971 bis Ende 1972 Tätigkeit als Wiss. Assistent bei Prof Dr.E.Bauer am Physikalischen Institut der TU Clausthal. Ab Januar 1973 wissenschaftlicher Mitarbeiter von Prof.Dr. R.Niedermayer in der Arbeits- gruppe für Oberflächenphysik der Abteilung XII der Ruhr-Universität Bochum.
Familienstand	Nicht verheiratet.

